

ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

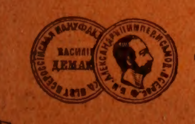
Съ 1869 по 1901 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

ТОМЪ XXXIV.

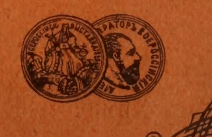
ВЫПУСКЪ 1.

Дни засѣданій Отдѣленія Химіи въ 1902 году:

7 февраля, 7 марта, 4 апрѣля, 25 апрѣля, 9 мая, 12 сентября, 3 октября, 7 ноября, 5 декабря.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія В. Демакова, Новый пер. 7.
1902.



Условія подписки на 1902 годъ см. 4-ю стр. обложки.

ОГЛАВЛЕНІЕ

1-го выпуска.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Химическій отдѣлъ законченъ печатаніемъ 12 февраля 1902 г.

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА
при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.
XXXIV.

ОТЧЕТЪ О ДѢЯТЕЛЬНОСТИ

ОТДѢЛЕНІЯ ХИМИИ

Русскаго Физико-Химическаго Общества въ 1901 году.

Дѣлами Отдѣленія химіи въ отчетномъ году завѣдывали: предсѣдатель Н. Н. Бекетовъ, дѣлопроизводитель А. И. Горбовъ, казначей А. А. Волковъ, редакторъ журнала А. Е. Фаворскій, помощникъ редактора Б. Н. Меншуткинъ, помощникъ дѣлопроизводителя Е. В. Биронъ и библіотекарь З. А. Погоржельскій.

Въ отчетномъ году утвержденъ новый уставъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Докладчики позволяютъ себѣ кратко напомнить исторію его выработки. 3 декабря 1898 года въ Отдѣленіе химіи поступило заявленіе, подписанное 23 членами. Указывая на усложненіе дѣлъ Отдѣленія, вызывавшее многократныя уклоненія отъ прежняго устава, они предложили Отдѣленію пересмотрѣть его и привлечь къ управленію дѣлами Отдѣленія большее число городскихъ, а вмѣстѣ съ ними и иногороднихъ членовъ.

Въ виду того, что никто изъ иногороднихъ членовъ не нашелъ возможнымъ отозваться на это заявленіе, по постановленію Отдѣленія 7 января 1899 года, оно было разослано всѣмъ членамъ Отдѣленія.

Отвѣты были получены только къ мартовскому засѣданію 1899 года [1]). Въ томъ же засѣданіи была выбрана Отдѣленіемъ коммиссія для выработки проекта новаго устава и срокомъ для представленія его было назначено майское засѣданіе того-же

[1]) Отъ двухъ городскихъ и 18-ти иногородныхъ членовъ, изъ нихъ наиболѣе важными оказались заявленія казанскихъ членовъ и П. И. Вальдена, которыя и напечатаны въ протоколѣ засѣданія 4 марта 1899 г.

года. 6 мая 1899 г. Отдѣленіе постановило напечатать проектъ и вмѣстѣ со старымъ уставомъ разослать его всѣмъ членамъ Отдѣленія съ просьбой представить свои замѣчанія къ сентябрьскому засѣданію, къ которому и были получены отвѣты отъ 15 лицъ. Къ этому времени Отдѣленіе физики также избрало коммиссію для пересмотра устава и совмѣстная работа обѣихъ коммиссій была закончена только 29 октября 1900 года [1]). Въ ноябрьскомъ засѣданіи 1900 г. Отдѣленіе Химіи постановило разослать окончательный текстъ проекта устава и подвергнуть его баллотировкѣ на годовомъ общемъ засѣданіи Общества. 28 декабря 1900 г. проектъ устава былъ Обществомъ утвержденъ.

Правила Отдѣленія химіи были согласованы съ уставомъ 15 ноября 1900 г. и утверждены 11 января 1901 г. Такимъ образомъ пересмотръ устава тянулся въ теченіе 25 мѣсяцевъ.

Господиномъ Министромъ Народнаго Просвѣщенія уставъ утвержденъ 3 мая 1901 года, и по постановленію Отдѣленія 13 сентября онъ вмѣстѣ съ правилами разосланъ всѣмъ членамъ Отдѣленія.

Согласно новому уставу, дѣлами Отдѣленія въ 1902 году будутъ завѣдывать: предсѣдатель Н. Н. Бекетовъ, Совѣтъ Отдѣленія, состоящій изъ гг. В. Н. Ипатьева, Д. П. Коновалова, Н. С. Курнакова, Н. А. Меншуткина, С. А. Пржибытка, В. Е. Тищенко (городскихъ) и Е. Е. Вагнера, А. М. Зайцева и В. В. Марковникова (иногороднихъ) и ревизіонная коммиссія въ лицѣ гг. С. С. Колотова, П. Л. Мальчевскаго и В. Р. Тизенгольта. Въ Совѣтъ Общества отъ Отдѣленія химіи выбраны гг. Ф. Ф. Бейльштейнъ и А. И. Горбовъ.

Къ 15 января 1901 г. числилось членовъ 354. Избрано новыхъ, согласно старому уставу, 16. Выбыло скончавшихся 2; къ 1 января 1902 года состоитъ 366.

Научная дѣятельность Отдѣленія характеризуется слѣдующими числами: въ отчетномъ году было 9 очередныхъ засѣданій, изъ нихъ одно общее съ Секціей Химіи XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей и одно Общее съ Отдѣленіемъ физики при участіи Секцій физики и химіи XI съѣзда. Въ восьми первыхъ засѣданіяхъ Отдѣленія доложено 111 сообщеній, не считая протоколовъ Имп. Общ. Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, что составляетъ 14 сообщеній въ засѣданіе. На общемъ засѣданіи съ Секціей химіи XI Съѣзда доложено 7 сообщеній.

---

[1]) Совмѣстныя засѣданія обѣихъ коммиссій были: 22-го октября 1899 г., 2-го и 27-го марта и 29-го октября 1900 г.

По примѣру прежнихъ лѣтъ Отдѣленіе состояло въ обычныхъ сношеніяхъ съ другими учеными обществами.

Доходы отдѣленія химіи въ 1901 году.

Членскіе взносы	2001 р. — к.
Подписка на журналъ	1282 » 20 »
Продажа журнала за прежніе годы	519 » — »
» указателя къ 30 томамъ журнала	141 » — »
Проценты на капиталъ	213 » 75 »
Оттиски и объявленія	197 » 68 »
Субсидія изъ спец. суммъ И. Спб. Университета	793 » 60 »
Заемъ изъ % на капиталы премій	117 » 41 »
Итого	5265 р. 64 к.

Расходы отдѣленія химіи въ 1901 году.

Уплата долговъ отъ 1900 года		522 р. 35 к.
Изданіе журнала, корректура и рефераты		3121 » 25 »
Почтовые расходы		499 » 46 »
Расходы по засѣданіямъ		123 » 52 »
Вознагражденіе казначею		300 » — »
Канцелярскіе и дѣлопроизводительскіе расходы		68 » 90 »
Передержка по изданію «Протоколовъ»		53 » 58 »
Храненіе бумагъ		2 » — »
Библіотека:		
Жалованье библіотекарю	175 р. — к. [1])	
Переплетъ книгъ	126 » 40 »	
Выписка журналовъ и книгъ	108 » 35 »	
Почтовые расходы	76 » 83 »	
Мебель	58 » — »	
Жалованье служителю	22 » — »	
Квитанціи	8 » — «	
		574 » 58 »
Итого Р. С.		5265 р. 64 к.

Увеличеніе стоимости журнала (2831 р. 75 к. въ 1900 году) вызвало въ отчетномъ году перерасходъ въ 117 р. 41 к., для покрытія котораго опять пришлось прибѣгнуть къ займу изъ процентовъ на капиталы премій; заемъ этотъ подлежитъ возврату изъ доходовъ отдѣленія за 1902 годъ. Размѣры этого перерасхода были бы еще

[1]) Изъ коихъ 75 р. за 1900 годъ.

*

больше, если бы не было субсидіи изъ спеціальныхъ средствъ Физико-Математическаго факультета И. Спб. Университета, давшей возможность уплатить стоимость печатанія трехъ выпусковъ журнала въ размѣрѣ 793 р. 60 к. Но нельзя не указать, что никакой передержки не было бы, если бы аккуратнѣе поступали взносы (въ 1900 г.—1960 р. 75 к., а въ 1901 г. всего 2001 р., т. е. больше лишь приблизительно на 41 р., а число членовъ возросло еще на 14).

Въ виду столь существенной поддержки, оказанной Отдѣленію Физико-Математическимъ факультетомъ И. Спб. Университета, ревизіонная коммиссія считаетъ долгомъ предложить отдѣленію выразить благодарность помянутому факультету.

Капиталъ отдѣленія химіи состоитъ изъ одной $4^1/_2{}^0/_0$ облигаціи Спб. Городского Кредитнаго Общества на сумму 5000 р. номинальныхъ, находящейся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискѣ за № 880993.

Вкладъ на вѣчное время д. ст. сов. Л. Н. Шишкова.

Приходъ.

Получено процентовъ.	380 р. — к.
Заемъ изъ доходовъ отдѣленія	53 » 58 »
Итого . . .	433 р. 58 к.

Расходъ.

Уплачено за печатаніе протоколовъ. . .	154 р. 59 к.
» » разсылку » . . .	78 » 99 »
Вознагражденіе помощника дѣлопроизводителя .	200 » — »
Итого . . .	433 р. 58 к.

Въ отчетномъ году на изданіе протоколовъ перерасходовано 53 р. 58 к., которые уплачены изъ доходовъ Отдѣленія.

Вкладъ въ размѣрѣ 10000 р. внесенъ въ Государственный Банкъ и удостовѣренъ роспискою Государственной коммиссіи погашенія долговъ за № 01086.

Капиталъ малой преміи имени А. М. Бутлерова.

Приходъ.

Получено процентовъ.	223 р. 70 к.
Остатокъ отъ 1900 года.	— » 05 »
Итого . . .	233 р. 75 к.

Расходъ.

Выдана премія М. С. Вревскому. . . .	150 р. — к.
Уплачено за храненіе бумагъ.	3 » 08 »
Остатокъ на 1902 годъ.	80 р. 67 »
Итого . . .	233 р. 75 к.

Капиталъ малой преміи имени А. М. Бутлерова состоитъ изъ девяти свидѣтельствъ 4% Государственной ренты на сумму 4100 р. номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискамъ за №№ 783850, 790073 и 846557 и остатка въ 80 р. 67 к. на текущемъ счету въ Международномъ Банкѣ.

Капиталъ большой преміи имени А. М. Бутлерова.

Приходъ.

Получено процентовъ.	316 р. 35 к.
Остатокъ отъ 1900 года	76 » 36 »
Итого . . .	392 р. 71 к.

Расходъ.

Куплено бумагъ на 400 р. номин. по курсу.	381 р. 10 к.
Уплачено за храненіе бумагъ.	4 » 25 »
Остатокъ на 1902 годъ.	7 » 36 »
Итого . . .	392 р. 71 к.

Капиталъ большой преміи имени А. М. Бутлерова состоитъ изъ тридцати пяти $4^1/_2$% облигацій Спб. Городского Кредитнаго Общества на сумму 7700 р. номинальныхъ, находящихся на хранені въ Государственномъ банкѣ по роспискамъ за №№ 866311, 870114, 870257, 891998, 897287 и 911420, а остатокъ 7 р. 36 к. на текущемъ счету въ Международномъ банкѣ.

Капиталъ преміи имени Д. И. Менделѣева.

Приходъ.

Получено процентовъ	464 р. $83^3/_4$ к.
Остатокъ отъ 1900 года.	288 » 96 »
Итого. . . .	753 р. $79^3/_4$ к.

Расходъ.

Куплено бумагъ на 700 р. номин., по курсу.	663 р.	90	к.
Уплачено за храненіе бумагъ.	6 »	05	»
Остатокъ на 1902 годъ	83 »	$84^3/_4$	»
Итого . . .	753 р.	$79^3/_4$	к.

Капиталъ преміи имени Д. И. Менделѣева состоитъ изъ сорока четырехъ $4^1/_2$% облигацій Спб. Городского кредитнаго Общества на сумму 11300 р. номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискамъ за №№ 846555, 866309, 866310, 870254, 897288 и 911419 и остатка въ 83 р. $84^3/_4$ к., временно израсходованнаго на уплату перерасхода по дѣламъ Отдѣленія и подлежащаго немедленному возврату изъ доходовъ Отдѣленія въ 1902 году.

Капиталъ преміи имени Зинина и Воскресенскаго.

Приходъ.

Получено процентовъ.	299 р.	$17^1/_2$	к.
» доплаты за вышедшія въ тиражъ пять облигацій на 500 р.	22 р.	70	»
Остатокъ отъ 1900 года.	21 »	$83^3/_4$	»
Итого . . .	343 р.	$71^1/_4$	к.

Расходъ.

Куплено бумагъ на 300 р. номин., по курсу.	284 р.	72	к.
Уплачено за храненіе бумагъ	2 »	70	»
Остатокъ на 1902 годъ	56 »	$29^1/_4$	»
Итого . . .	343 р.	$71^1/_4$	к.

Капиталъ преміи имени Зинина и Воскресенскаго состоитъ изъ двадцати одной $4^1/_2$% облигаціи Спб. Городского Кредитнаго Общества на сумму 7300 р. номинальныхъ, находящихся на храненіи въ Государственномъ Банкѣ по роспискамъ за №№ 846554, 891997 и 911418, и остатка въ 56 р. $29^1/_4$ к., изъ коихъ 22 р. 73 к. находятся на текущемъ счету въ Международномъ Банкѣ, а 33 р. $56^1/_4$ к. временно израсходованы на покрытіе передержки по дѣламъ Отдѣленія и подлежатъ немедленному возврату изъ доходовъ отдѣленія въ 1902 году.

При ревизіи, произведенной гг. членами ревизіонной коммиссіи Д. П. Коноваловымъ, Н. С. Курнаковымъ и В. Е. Тищенко, счеты и оправдательные документы найдены были въ полномъ порядкѣ.

Въ отчетномъ году былъ изданъ тридцать третій томъ Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества подъ редакціей проф. А. Е. Фаворскаго. Въ химической части его напечатано 76 научныхъ изслѣдованій; вмѣстѣ съ протоколами засѣданій Отдѣленія химіи статьи эти занимаютъ 52 печатныхъ листа. Во второмъ отдѣлѣ помѣщены обзоры по неорганической и физической химіямъ и химіи взрывчатыхъ веществъ, а также по металлографіи желѣза, по химическому изслѣдованію нефти («Нефть какъ природное тѣло въ наукѣ XIX столѣтія» В. И. Вернадскаго) и по радіоактивнымъ веществамъ. Такимъ образомъ во второмъ отдѣлѣ дано содержаніе болѣе 400 статей и помѣщено нѣсколько переводовъ статей общаго содержанія. Вмѣстѣ съ протоколами засѣданій Отдѣленія химіи Московскаго Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи объемъ этого отдѣла около 15 листовъ. Въ составленіи обзоровъ и переводахъ принимали участіе: г-жа Ан. Бор. Меншуткина и гг. Евг. Вл. Биронъ, Вл. Ив. Вернадскій, Ник. Аким. Голубицкій, Дав. Хр. Завріевъ, Юл. Сиг. Залькиндъ, В. В. Куриловъ, Б. Н. Меншуткинъ и Ал. Вас. Сапожниковъ. Редакція журнала отъ своего имени и отъ имени Отдѣленія приноситъ упомянутымъ лицамъ свою искреннюю благодарность и проситъ ихъ и въ будущемъ не отказать въ своемъ содѣйствіи, такъ какъ долговременный опытъ убѣждаетъ, что найти лицъ, желающихъ и могущихъ принимать участіе во второмъ отдѣлѣ, является задачею далеко не легкою.

Съ выпускомъ 3 было разослано приложеніе: «Основы символической теоріи инваріантовъ» В. Г. Алексѣева, а съ 4-мъ «Временникъ Главной Палаты Мѣръ и Вѣсовъ № 5».

Корректуру химической части Журнала держалъ Б. Н. Меншуткинъ, корректуру протоколовъ Е. В. Биронъ.

Постороннихъ подписчиковъ на Журналъ въ 1901 году было 170. Всего разошлось 645 экземпляровъ Журнала.

Библіотекой Отдѣленія завѣдывала комиссія, состоящая изъ гг. Н. А. Меншуткина, Н. С. Курнакова и А. Е. Фаворскаго. Библіотекаремъ состоялъ З. А. Погоржельскій. Періодическихъ изданій библіотека получала: русскихъ 50, иностранныхъ 71. Кромѣ того въ истекшемъ году въ библіотеку поступило: книгъ 134, диссертацій 2, брошюръ 58, отдѣльныхъ оттисковъ 34. Сравнительно большое

число книгъ, поступившихъ въ отчетномъ году въ библіотеку, объясняется тѣмъ, что за это время, благодаря отзывчивости редакцій, въ которыя обращалась библіотека Отдѣленія, удалось или полностью или отчасти пополнить слѣдующія періодическія изданія:

1. Записки Императорскаго С.-Петербургскаго Минералогическаго Общества: 2 Серія **3, 9, 11, 19, 20, 21, 22, 23.**

2. Извѣстія Императорскаго Русскаго Географическаго Общества: **19, 29, 30, 32, 35.**

3. Матеріалы для геологіи Россіи: **1, 2, 3, 4—6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13.**

4. American Chemical Journal: **15, 23, 24.**

5. Anales de la Sociedad Científica Argentina: **2, 3, 4, 5.**

6. Bulletin de d'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique, 3-e Série: **29, 34.**

7. Technology Quarterly and proceedings of the Society of Arts: **3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.**

8. The American Journal of Science: **1, 2.**

9. Zeitschrift für anorganische Chemie: **1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.**

10. Zeitschrift für physikalische Chemie: **14, 15, 16.**

Въ 1901 году выписывались въ библіотеку Отдѣленія слѣдующіе журналы:

1) Annales de Chimie et de Physique.
2) Chemiker-Zeitung.
3) Comptes Rendus.
4) Journal für praktische Chemie.
5) Liebig's Annalen der Chemie.
6) Zeitschrift für anorganische Chemie.
7) Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht.

Періодическія изданія, получавшіяся библіотекой Отдѣленія въ 1901 году.

А. Р у с с к і я:

1) Архивъ Біологическихъ Наукъ.
2) Bulletin de la Société Imperiale des Naturalistes de Moscou.
3) Вѣстникъ жировыхъ веществъ.
4) Горный журналъ.
5) Дневникъ Общества Врачей при Имп. Казанскомъ Университетѣ.
6) Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.
7) Журналъ опытной агрономіи.

8) Записки Императорской Академіи Наукъ.

9) Записки Западно-Сибирскаго Отдѣла Имп. Русскаго Географическаго Общества.

10) Записки Пріамурскаго Отдѣла Имп. Русскаго Географическаго Общества.

11) Записки Имп. Русскаго Минералогическаго Общества.

12) Записки Кіевскаго Общества Естествоиспытателей.

13) Записки Кіевскаго Отдѣла Имп. Русскаго Техническаго Общ.

14) Записки Московскаго Отдѣла Имп. Русскаго Техническаго Общества.

15) Записки Одесскаго Отдѣла Импер. Русскаго Техническаго Общества.

16) Записки Новороссійскаго Общества Естествоиспытателей.

17) Записки Ново-Александрійскаго Института Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства.

18) Записки Уральскаго Общества Любителей Естествознанія.

19) Записки Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.

20) Извѣстія Императорской Академіи Наукъ.

21) Извѣстія Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

22) Извѣстія по литературѣ, наукамъ и библіографіи.

23) Извѣстія Геологическаго Комитета.

24) Извѣстія Импер. Русскаго Географическаго Общества.

25) Извѣстія С.-Петербургской Біологической Лабораторіи.

26) Извѣстія С.-Петербургскаго Технологическаго Института.

27) Кавказское сельское хозяйство.

28) Казанскій Медицинскій журналъ.

29) Кіевскія Университетскія Извѣстія.

30) Книжныя Извѣстія.

31) Матеріалы для геологіи Россіи.

32) Медицинскій сборникъ И. Кавказ. Медицинскаго Общества.

33) Протоколы засѣданій Императорскаго С.-Петербургскаго Общества Естествоиспытателей.

34) Протоколы засѣданій Общества Естествоиспытателей при Имп. Казанскомъ Университетѣ.

35) Протоколы засѣданій Импер. Кавказскаго Медиц. Общ.

36) Протоколы засѣданій Варшавскаго Общества Естествоиспытателей.

37) Протоколы засѣданій Русскаго Физико-Химическаго Общ. Отдѣленія Химіи.

38) Русская Геологическая библіотека.

39) Техническая Библіографія.
40) Труды Бакинскаго Отд. Имп. Р. Техническаго Общества.
41) Труды Геологической части кабинета Е. И. В.
42) Труды Императорскаго Вольнаго Экономическаго Общества.
43) Труды Императорскаго С.-Петербургскаго Общества Естествоиспытателей.
44) Труды Общества Естествоиспытателей при Имп. Казанскомъ Университетѣ.
45) Труды Геологическаго Комитета.
46) Труды Техническаго Комитета.
47) Ученыя Записки Императорскаго Казанскаго Университета.
48) Фармацевтическій журналъ.
49) Фармацевтъ.
50) Химикъ.

Б. Иностранныя:

1) American Chemical Journal.
2) American Journal of Science.
3) Analyst.
4) Anales de la Sociedad Cientifica Argentina.
5) Annales de Chimie et de Physique.
6) Annales de la Faculté des Sciences de Marseille.
7) Annales de la Société scientifique de Bruxelles.
8) Annales Scientifiques de l'Université de Jassy.
9) Annalen des K. K. Naturhistorischen Hofmuseums.
10) Annales et Revue de chimie analytique.
11) Annals of the New-York Academy of Sciences.
12) Annual Report of the United States Geological Survey.
13) Annuaire de l'Académie Royale de Belgique.
14) Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles.
15) Atti della Reale Academia dei Lincei.
16) Atti del Reale Istituto d'Incoraggiamento di Napoli.
17) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
18) Bulletin of the Philosophical Society of Washington.
19) Bulletin de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique.
20) Bulletin de Académie Royale des Sciences et des Lettres de Danemark.
21) Bulletin de la Societé chimique de Paris.
22) Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
23) Bulletin of the U. S. Geological Survey.

24) Bulletinul Societatii de Sciinte Fizice.
25) Chemical News.
26) Chemiker-Zeitung.
27) Chemisches Centralblatt.
28) Comptes Rendus.
29) Gazzetta Chimica Italiana.
30) Годишникъ на Българското природоиспитателно Дружество.
31) Journal of the American Chemical Society.
32) Journal für praktische Chemie.
33) Journal of the London Chemical Society.
34) Journal of physical Chemistry.
35) Journal of the Franklin Institute.
36) Journal of the Society of Chemical Industry.
37) Journal of the Tokyo Chemical Society.
38) Ljetopis Jugoslavenske Academije zn. i umj.
39) J. Liebig's Annalen der Chemie.
40) Listy Chemicke.
41) Memoires of the New-York Academy of Sciences.
42) Mittheilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern.
43) Monatshefte für Chemie.
44) Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville.
45) Monographs of the United States Geological Survey.
46) Nature.
47) Периодическо Списание.
48) Proceedings of the American Philosophical Society.
49) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences.
50) Proceedings of the Chemical Society of London.
51) Proceedings and Transactions of the Nova Scotian Institute of Natural Science.
52) Proceedings of the Canadian Institute.
53) Proceedings of the Californian Academy of Sciences.
54) Proceedings of the Section of Sciences in Amsterdam.
55) Rad jugoslavenske Academije.
56) Recueil des Travaux de Chimie de Pays-Bas et de Belgique.
57) Répertoire et Archives de pharmacie.
58) Revue des Questions Scientifiques.
59) Revue génerale de chimie pure et appliquée.
60) Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät in Erlangen.
61) Technology Quarterly.

62) The Petroleum Industrial and Technological Review.
63) The Oil World.
64) Transactions of the Canadian Institute.
65) Verhandlingen der Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam.
66) Verslag van de Gewone Vergaderingen.
67) Zeitschrift für angewandte Chemie.
68) Zeitschrift für anorganische Chemie.
69) Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht.
70) Zeitschrit für Electrochemie.
71) Zeitschrift für physikalische Chemie.

Въ первый разъ въ 1901 г. Общество вступило въ обмѣнъ съ слѣдующими періодическими изданіями:

1) Журналъ опытной агрономіи.
2) Записки Императорской Академіи Наукъ.
3) Казанскій медицинскій журналъ.
4) Annales et revue de chimie analytique.
5) Bulletin of the philosophical Society of Washington.
6) Memoires of the New-York Academy of Sciences.
7) Rèpertoire et Archives de Pharmacie.

Въ заключеніе докладчики имѣютъ честь представить на разсмотрѣніе Совѣта Отдѣленія Химіи смѣту расходовъ на 1902 годъ:

Изданіе Журнала, корректура и рефераты	2900 р. — к.
Почтовые расходы	480 р. — к.
Расходы по засѣданіямъ	140 р. — к.
Канцелярскіе и пр. расходы	30 р. — к.
Библіотека	500 р. — к.
Вознагражденіе казначею	300 р. — к.
Храненіе бумагъ	2 р. — к.
Итого . . .	4352 р. — к.

Дѣлопроизводитель *А. Горбовъ.*

Казначей *Ал. Волковъ.*

Отчетъ о дѣятельности Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества за 1901 г.

Въ 1901 году, 30 году существованія Отдѣленія Физики, дѣлами Отдѣленія завѣдывали: предсѣдатель Отдѣленія Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, дѣлопроизводитель А. Л. Гершунъ, казначей В. В. Лермантовъ, редакторъ физическаго отдѣла журнала И. И. Боргманъ и его помощникъ Е. А. Роговскій. Библіотекой завѣдывали С. И. Покровскій и В. С. Игнатовскій. За отъѣздомъ А. Л. Гершуна въ Кронштадтъ его обязанности съ октября мѣсяца исполнялъ Ф. Н. Индриксонъ, а за отказомъ В. С. Игнатовскаго помогаетъ въ завѣдываніи библіотекой А. А. Добіашъ.

Въ отчетномъ году изъявили желаніе поступить въ члены Отдѣленія:

Н. А. Умовъ, профессоръ Московскаго университета; П. А. Фроловъ, инспекторъ классовъ 2 кадетскаго корпуса; А. Н. Гиммельманъ, преподаватель 2 реальн. учил.; К. Фр. Макситовъ, оберъофицеръ для опытовъ при главномъ артиллерійскомъ управленіи; Б. И. Зубаревъ, лаборантъ Электротехническаго института; Ал. Ал. Эйхенвальдтъ, профессоръ Московскаго Инженернаго училища; Ник. П. Кастеринъ, приватъ-доцентъ Московскго университета; А. П. Аѳанасьевъ, преподаватель Ларинской гимн.; Евг. Б. Лопухинъ, преподаватель III Спб. гимназіи; Д. С. Рождественскій, окончившій Спб. университетъ; Н. А. Орловъ, лаборантъ Военно-Медиц. академіи. Избраніе означенныхъ 11 лицъ подлежитъ утвержденію Общаго Собранія въ сегодняшнемъ засѣданіи. Такимъ образомъ, къ 1902 году число членовъ Отдѣленія достигло 121. Изъ нихъ 2 почетныхъ, 1 непремѣнный членъ и 15 постоянныхъ. Изъ числа всѣхъ членовъ городскихъ 89, иногородныхъ 32.

Отдѣленіе въ истекшемъ году имѣло 7 очередныхъ засѣданій и и одно настоящее Общее Собраніе совмѣсто съ гг. членами секцій физики и химіи XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей и Отдѣленіемъ Химіи. На засѣданіяхъ Отдѣленія было выслушано 20 научныхъ сообщеній и демострированъ цѣлый рядъ опытовъ и приборовъ.

Физическая часть журнала Общества издавалась по прежнему подъ редакціей проф. И. И. Боргмана. Въ изданномъ въ истекшемъ году 33 томѣ журнала напечатано 10 оригинальныхъ статей и 18 рефератовъ по физикѣ изъ иностранныхъ журналовъ.

Въ библіотеку Отдѣленія въ истекшемъ году поступило 38 названій разныхъ книгъ и брошюръ. Изъ періодическихъ изданій библіотека Отдѣленія получала 30 иностранныхъ изданій и 18 русскихъ. Изъ иностранныхъ изданій 12 выписываются Отдѣленіемъ, 16 получаются въ обмѣнъ на журналъ Общества, а 2 получаются даромъ. Изъ русскихъ изданій 12 получаются въ обмѣнъ на журналъ Общества, 6 получаются даромъ.

Засѣданія Отдѣленія съ осени 1901 года происходятъ въ новомъ зданіи Физическаго Института, гдѣ помѣщается и библіотека Отдѣленія.

Въ истекающемъ году Физическое Отдѣленіе получило новый общій съ Отдѣленіемъ Химіи уставъ, согласно съ которымъ и будетъ направлена его дѣятельность. Для разработки правилъ Физическаго Отдѣленія была избрана комиссія, выработавшая правила Отдѣленія. Правила будутъ разосланы послѣ новаго года гг. членамъ Отдѣленія и разсмотрѣны въ одномъ изъ ближайшихъ засѣданій Отдѣленія.

За дѣлопроизводителя *Ѳ. Индриксонъ.*

Отчетъ Казначея Отдѣленія Физики Русскаго Физико-Химическаго Общества за 1901 г.

При ревизіи 2-го декабря 1901 г. оказалось, что въ теченіе 1901 года поступило:

Въ приходъ	1895 р.	13 к.
Израсходовано по 2-е декабря . .	1720 »	49 »
Наличными деньгами	174 р.	64 к.

Въ наличности находятся:

1) Двѣ росписки Государственнаго Банка подъ № 36076 на храненіе $4^1/_2$ $^0/_0$ облигацій Спб. Городского Кредитнаго Общества на 8500 р. и подъ № 36077 на храненіе 2100 р. въ $4^0/_0$ Государственной рентѣ.

2) Закладной листъ Кіевскаго Земельнаго Банка въ 100 р. (въ $4^1/_2{}^0/_0$) съ купонами на 2 января 1902 г.

Всего процентныхъ бумагъ, какъ капитала Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества, на 10700 р., и

3) Наличными деньгами 174 р. 64 к.

При ревизіи библіотеки оказалось, что въ 9 періодическихъ изданіяхъ бывшіе дефекты пополнены совершенно, а въ остальныхъ удалось пока пополнить только частью. Книги, пожертвованныя А. Д. Дмитріевымъ, внесены въ общій подвижной каталогъ. Книга для записей поступающихъ періодическихъ изданій, книга для журналовъ и книгъ, отдаваемыхъ въ переплетъ, а также росписки на выдаваемыя изъ библіотеки книги найдены въ порядкѣ. Книги и брошюры, поступавшія въ Отдѣленіе въ текущемъ году, вносились въ особую книгу по мѣрѣ передачи ихъ въ библіотеку.

Приборы, принадлежащіе Физическому Отдѣленію, оказались при ревизіи въ наличности, за исключеніемъ трехъ хронометровъ, находящихся въ пользованіи Астрономической Обсерваторіи Спб. Университета, въ полной исправности.

Ревизіонной комиссіи казначеемъ представлены были счета Плаксина на 7 р. 80 к. и Голикова на 55 р. за исправленіе стараго книжнаго шкафа, переданнаго Вл. Вл. Лермантовымъ для библіотеки Отдѣленія. Въ означенномъ шкафѣ хранятся приборы Физическаго Отдѣленія. Ревизіонная комиссія ходатайствуетъ передъ Физическимъ Отдѣленіемъ о принятіи указаннаго расхода въ 63 р. 80 к. на остатокъ (174 р. 64 к.) отъ бюджета 1901 г. Въ случаѣ удовлетворенія ходатайства остатокъ за отчетный 1901 годъ составитъ 111 р. 84 к.

Подписано: *Н. Гезехусъ*, *Н. Егоровъ*, *В. Скобельцынъ*.

Доходъ и расходъ распредѣлялись слѣдующимъ образомъ:

°/₀ съ капитала	447 р.	45 к.
Членскіе взносы	815 »	— »
Въ возвратъ платы за печатаніе оттисковъ	27 »	75 »
Изъ субсидіи въ 500 р. на изданіе журнала, отъ И. Спб. унив.	224 »	81 »
Остатокъ при ревизіи 3 декабря 1900 г.	262 »	12 »
Итого	1895 р.	32 к.

Расходъ:

Изданіе журнала	748 р.	09 к.
По библіотекѣ	847 »	14 »

По засѣданіямъ	90 р. 06 к.
Разные расходы.	35 » 20 »
Итого . . .	1720 р. 49 к.
Остатокъ въ день ревизіи, наличными: . .	174 р. 64 к.
Изъ субсидіи:	275 р. 19 к.

Казначей *Лермантовъ*.

ПРОТОКОЛЪ

Общаго Собранія Русскаго Физико-Химическаго Общества 27-го декабря 1901 года.

Соединенное засѣданіе Русскаго Физико-Химическаго Общества и Секцій Физики и Химіи XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей.

Предсѣдательствуетъ президентъ Русскаго Физико-Химическаго Общества Н. Н. Бекетовъ.

Н. Н. Бекетовъ привѣтствуетъ присутствующихъ на настоящемъ годовомъ засѣданіи Русскаго Физико-Химическаго Общества членовъ Секцій Химіи и Физики. Напомнивъ тѣсную зависимость обѣихъ наукъ, наглядно выразившуюся въ совмѣстныхъ работахъ дѣятелей той и другой науки (Лавуазье и Лапласъ, Бунзенъ и Кирхгоффъ и др.) и въ томъ, что часто одни и тѣ-же ученые работали въ областяхъ обѣихъ наукъ (Гумфри Дэви, Фарадэй, Реньо, Ломоносовъ, Менделѣевъ), онъ особенно настаиваетъ на предложеніи, внесенномъ имъ на соединенномъ засѣданіи Секцій Химіи и Физики, о предоставленіи физико-математическимъ факультетамъ права устраивать физико-химическія отдѣленія.

Н. Н. Бекетовъ, обративъ вниманіе присутствующихъ на то, что среди нихъ находится почетный предсѣдатель Отдѣленія Химіи, Д. И. Менделѣевъ, проситъ Дмитрія Ивановича занять предсѣдательское мѣсто.

При знакахъ горячаго одобренія Д. И. Менделѣевъ занимаетъ предсѣдательское мѣсто.

Дѣлопроизводитель Отдѣленія Химіи А. И. Горбовъ читаетъ отчетъ о дѣятельности Отдѣленія Химіи въ 1901 году.

Казначей Отдѣленія Химіи А. А. Волковъ читаетъ отчетъ о состояніи денежныхъ дѣлъ Отдѣленія Химіи въ 1901 году.

Замѣщающій дѣлопроизводителя Отдѣленія Физики Ѳ. Н. Индриксонъ читаетъ общій отчетъ о дѣятельности Отдѣленія Физики въ 1901 году.

Утверждены членами Общества слѣдующія лица.

По Отдѣленію Химіи.

А. Е. Арбузовъ, Е. С. Ельчаниновъ, В. С. Карасевъ, Л. В. Кеценко, Л. Д. Кобозевъ, И. Е. Лебедевъ, Л. В. Мусселіусъ, Л. Н. Пескова, Г. И. Петренко, В. А. Плотниковъ, В. М. Потоцкій, А. А Рихтеръ, В. Р. Ричардсонъ, В. А. Смирновъ, Д. П. Турбаба, А. Н. Щербаковъ.

По Отдѣленію Физики:

Н. А. Умовъ, П. П. Фроловъ, А. Н. Гиммельманъ, К. Ф. Макситовъ, Б. И. Зубаревъ, А. А. Эйхенвальдтъ, Н. П. Кастеринъ, А. П. Аѳанасьевъ, Е. Б. Лопухинъ, Д. С. Рождественскій, Н. А. Орловъ.

Въ засѣданіи были сдѣланы сообщенія:

Г. А. Тамманъ. Объ отношеніи кристаллическаго состоянія къ жидкому состоянію.

Сообщеніе будетъ напечатано въ Журналѣ.

Предсѣдательствующій Д. И. Менделѣевъ благодаритъ докладчика за глубокій интересъ, который представляло его сообщеніе. По мнѣнію Д. И. Менделѣева, изслѣдованія Г. А. Таммана будутъ имѣть для науки не меньшее, если не большее значеніе, чѣмъ имѣли въ свое время работы надъ взаимными переходами газообразнаго и жидкаго состояній и обобщеніе ихъ въ теоріи Фанъ-деръ-Ваальса.

А. П. Соколовъ. Современное состояніе ученія объ электролизѣ и электризаціи.

Сообщеніе будетъ напечатано въ Журналѣ.

Д. И. Менделѣевъ отъ имени присутствующихъ благодаритъ А. П. Соколова за его обстоятельный докладъ.

А. П. Соколовъ, напоминая, что черезъ три дня будетъ происходить чествованіе 50-ти-лѣтняго юбилея плодовитой ученой дѣятельности Гитторфа, предлагаетъ отъ имени Русскаго Физико-Химическаго Общества послать привѣтственную телеграмму.

Предложеніе принято, послѣ чего Д. И. Менделѣевъ закрылъ засѣданіе.

Личный составъ Русскаго Физико-Химическаго Общества къ 15-му января 1902 года.

Президентъ Общества: Өедоръ Өомичъ Петрушевскій.

Вицепрезидентъ: Николай Николаевичъ Бекетовъ.

Совѣтъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Дмитрій Ивановичъ Менделѣевъ.
Николай Николаевичъ Бекетовъ.
Өедоръ Өомичъ Петрушевскій.
Дмитрій Петровичъ Коноваловъ.
Николай Александровичъ Меншуткинъ.

. . . .

(Вицепредсѣдатели отдѣленія Физики).

. . . .

Вячеславъ Евгеніевичъ Тищенко.

(Дѣлопроизводитель отдѣленія Физики).

. . . .

Алексѣй Алексѣевичъ Волковъ.
Владиміръ Владиміровичъ Лермантовъ.
Алексѣй Евграфовичъ Фаворскій.
Иванъ Ивановичъ Боргманъ.
Өедоръ Өедоровичъ Бейльштейнъ.
Александръ Ивановичъ Горбовъ.

. . . .

(2 члена отъ отдѣленія Физики).

. . . .

ОТДѢЛЕНІЕ ХИМІИ.

Почетный предсѣдатель Отдѣленія и Совѣта: Дмитрій Ивановичъ Менделѣевъ.

Предсѣдатель Отдѣленія и Совѣта: Николай Николаевичъ Бекетовъ.

Совѣтъ Отдѣленія Химіи.

Вицепредсѣдатели: Дмитрій Петровичъ Коноваловъ.
Николай Александровичъ Меншуткинъ.
Дѣлопроизводитель: Вячеславъ Евгеніевичъ Тищенко.

Владиміръ Николаевичъ Ипатьевъ.
Николай Семеновичъ Курнаковъ.
Станиславъ Александровичъ Пржибытекъ.
Егоръ Егоровичъ Вагнеръ.
Александръ Михайловичъ Зайцевъ.
Владиміръ Васильевичъ Марковниковъ.
Казначей: Алексѣй Алексѣевичъ Волковъ.
Редакторъ: Алексѣй Евграфовичъ Фаворскій.

Помощникъ редактора: Борисъ Николаевичъ Меншуткинъ.

Секретарь дѣлопроизводителя совѣта: Евгеній Владиславовичъ Биронъ.

Библіотекарь: Здзиславъ Антоновичъ Погоржельскій.

Ревизіонная коммиссія:

Сергѣй Сильвестровичъ Колотовъ.
Павелъ Людвиговичъ Мальчевскій.
Владиміръ Робертовичъ Тизенгольтъ.

СПИСОКЪ ЧЛЕНОВЪ.

1. Аверкіевъ, Николай Дмитріевичъ, лаборантъ. Екатеринославъ, Высшее Горное Училище.

Агриколянскій, Сергѣй Николаевичъ, преподаватель. Спб., Фонтанка, Петровское Коммерческое Училище.

Александровъ, Николай Александровичъ, профессоръ. Томскъ, Университетъ. Дворянская улица, д. Протопопова № 35.

Александровъ, Петръ Ивановичъ, сельскій хозяинъ. Малмыжъ, Вятской губ., село Калинино.

Альбицкій, Алексѣй Андреевичъ, приватъ-доцентъ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Арбузовъ, Александръ Ерминингельдовичъ, лаборантъ. Новая Александрія, Институтъ Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства.

Арно, Александръ Ивановичъ, предподаватель. Саратовъ, уг. Ильинской и Цыганской, д. Гуляева.

Асѣевъ, Николай Пудовичъ, горный инженеръ. В. О., 21 линія, Горный Институтъ.

Байковъ, Александръ Александровичъ, лаборантъ. Спб. Институтъ Инженеровъ Путей Сообщенія, Забалканскій 9, кв. 17.

10. Баландина, Вѣра Арсеньевна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Енисейскъ.

Барзиловскій, Яковъ Николаевичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Бариловичъ, Александръ Романовичъ, завѣдующій доменнымъ и литейнымъ цехами Мальцевскихъ заводовъ. Людиново-заводъ, Калужской губ.

Бевадъ, Иванъ Ивановичъ, профессоръ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Беркенгеймъ, Абрамъ Моисеевичъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Бейльштейнъ, Федоръ Федоровичъ, академикъ (постоянный членъ Общества). Спб. Вас. О., 8 линія, д. 17. Химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Бекетовъ, Владиміръ Николаевичъ, кандидатъ. Спб. В. О. 8 линія д. 17.

Бекетовъ, Николай Николаевичъ, академикъ. Спб., Вас. О., 8 линія, д. 17. Химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Биль, Иванъ Федоровичъ, магистръ фармаціи. Спб., Казанская площадь, д. № 1—2, лабораторія для изслѣдованій.

Биронъ, Евгеній Владиславовичъ, лаборантъ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія.

20. Бишофъ, Карлъ Августъ, профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Богдановъ, Алексѣй Никаноровичъ, полковникъ, преподаватель Павловскаго Военнаго Училища. Спб., Петербургская сторона, Большая Спасская ул., д. 19, кв. 2.

Богомолецъ, Иванъ Васильевичъ, кандидатъ Университета. В. О., 10 линія, д. 33. Высшіе женскіе курсы.

Богородскій, Алексѣй Яковлевичъ, приватъ-доцентъ. Казань, химическая лабораторія Университета.

Богоявленскій, Александръ Сергѣевичъ, лаборантъ. Спб. Центральная Лабораторія Министерства Финансовъ, Забалканскій 19. Боткинская, д. 5.

Бодиско, Александръ Александровичъ, лаборантъ. Спб. химическая лабораторія Академіи Наукъ, В. О., 8 линія, д. 17.

Браунеръ, Богуславъ Францевичъ, профессоръ. Прага (Praha, Bohemia, Spálená ulice, 1).

Брезинскій, Адольфъ Эдуардовичъ, кандидатъ Университета. Спб. Невскій проспектъ, д. 50.

Бремме, Вильгельмъ Эдуардовичъ } владѣльцы частной химич. лабо-
Бремме, Эдуардъ Эдуардовичъ } раторіи, В. О., 12 линія, д. 37.

30. Брусянинъ, Николай Николаевичъ, ассистентъ. Спб. Гигіеническая лабораторія Имп. Военно-Медицинской Академіи.

Брюхоненко, Александръ Николаевичъ, кандидатъ Университета. Москва.

Брыкнеръ, Вацлавъ Осиповичъ, лаборантъ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Бузниковъ, Владиміръ Іоновичъ, инженеръ-технологъ. Ст. Адмиралтейская, Казанск. губ., Пороховой заводъ.

Бунге, Николай Андреевичъ, профессоръ. Кіевъ, техническая лабораторія Университета Св. Владиміра.

Бурдаковъ, Василій Яковлевичъ, горный инженеръ. Екатеринославъ, Высшее Горное Училище, лабораторія аналитической химіи.

† Бутлеровъ, Александръ Михайловичъ. Скончался 5-го августа 1886 года.

Бѣлелюбскій, Николай Аполлоновичъ, профессоръ. Спб. Институтъ Инженеровъ Путей Сообщенія.

Бѣляевъ, Александръ Никандровичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ Императора Николая II.

Вагнеръ, Егоръ Егоровичъ, профессоръ Университета. Варшава, Смольная ул., д. 28, кв. 8.

40. Валицкій, Вячеславъ Эмериковичъ, докторъ медицины. Спб., Литейный проспектъ, д. 64, кв. 23.

Вальденъ, Павелъ Ивановичъ, профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Вахтель, Григорій Давыдовичъ, экспертъ Государственнаго Банка Спб., Манежный переулокъ, д. 6.

Вериго, Александръ Андреевичъ, профессоръ (постоянный членъ Общества). Одесса.

Вернеръ, Евгеній Валеріановичъ, профессоръ. Томскъ, Университетъ.

Верховскій, Вадимъ Никандровичъ, лаборантъ Научно-Технической лабораторіи Морского Вѣдомства. Спб., В. О., 9 линія, д. 32.

Вестфаленъ, Вильгельмъ Георгіевичъ, кандидатъ. Спб. Вас. Островъ, 15 линія, д. 32.

Викентьевъ, Владиміръ Александровичъ, лаборантъ. Спб. Центральная Химическая Лабораторія М-ва Финансовъ, Забалканскій, 19.

Виноградова-Ковалевская, Екатерина Федоровна, лаборантъ Женскаго Медицинскаго Института. Спб. Архіерейская, 6.

Витторфъ, фонъ, Николай Михайловичъ, штабсъ-капитанъ. Спб., Константиновское Артиллерійское училище.

50. Владовскій, Игнатій Игнатьевичъ, преподаватель Коммерческаго Училища. Спб., у Пяти Угловъ.

Волковъ, Алексѣй Алексѣевичъ, лаборантъ. Спб. Университетъ, кв. 34 (химическая лабораторія).

Волковъ, Павелъ Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Вольскъ.

Волконскій, князь Григорій Дмитріевичъ, лаборантъ, начальникъ искусственнаго освѣщенія Имп. Московскихъ театровъ. Москва, Университетъ.

Вонгль-Свидерская, Елена Францевна, учредительница Спб. Зубоврачебной Школы. Невскій проспектъ, д. 26.

Вормсъ, Владиміръ Васильевичъ, лаборантъ. Казань, Университетъ, лабораторія физіологической химіи.

Ворожейкинъ, Федоръ Юрьевичъ, и. д. начальника Пороховаго и Пироксилиноваго Завода Морскаго Вѣдомства. В. О. Гавань, Наличная улица, д. 10, уголъ Шкиперскаго протока.

Вревскій, Михаилъ Степановичъ, лаборантъ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія.

Вуколовъ, Семенъ Петровичъ, помощникъ завѣдующаго Научно-Техническою лабораторіею Морского Вѣдомства. Спб., Новая Голландія.

Вырубовъ, Григорій Николаевичъ, docteur ès sciences. Парижъ (Rue Lacépède, 20. Paris).

60. Гагенъ-Торнъ, Викторъ Эдуардовичъ, старшій техникъ Техническаго Комитета Главнаго Управленія Неокладныхъ сборовъ и казенной продажи питей (постоянный членъ Общества). Спб., Стремянная, д. 3, кв. 2.

Гадзяцкій, Владиміръ Петровичъ, приватъ-доцентъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Галлеръ, Альфонсъ, профессоръ Высшей фармацевтической школы въ Нанси (постоянный членъ Общества. Prof. A. Haller, Nancy, Ecole Supérieure de Pharmacie).

Ганике, Евгеній Александровичъ, лаборантъ. Спб., Аптекарскій Островъ, Институтъ Экспериментальной Медицины.

Ганъ, Карлъ Львовичъ, лаборантъ. Спб. Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Гарднеръ, Даніилъ Даніиловичъ, лаборантъ. Томскъ, Технологическій Институтъ.

Гемиліанъ, Валерій Александровичъ, профессоръ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

Генерозовъ, Алексѣй Васильевичъ, лаборантъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельско-Хозяйственный Институтъ.

Гершковичъ, Матвѣй Моисеевичъ, докторъ философіи. Jena, Glaswerk Schott und Genossen. Lutherstrasse, 62 II.

Гинзбергъ, Александръ Семеновичъ, приватъ-доцентъ Военно-Медицинской Академіи, преподаватель Женскаго Медицинскаго Института. (Спб. Архіерейская, 6).

70. Глазенаппъ, Максиміліанъ Фердинандовичъ, профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Годлевскій, Иванъ Осиповичъ, лаборантъ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Голубицкій, Николай Акимовичъ, химикъ Охтенскаго пороховаго завода Спб., Охта. Пороховые, химическая лабораторія.

Горбовъ, Александръ Ивановичъ, преподаватель Николаевской Инженерной Академіи. Спб., Николаевская, д. 49, кв. 5.

Григоровичъ, Александръ Александровичъ. Спб., Новая Голландія, Научно-Техническая лабораторія Морскаго Вѣдомства.

Григорьевъ, Василій Михайловичъ, кандидатъ Университета. Спб. Суворовскій проспектъ, д. 26, кв. 23.

Грожанъ, Юлій Августовичъ, лаборантъ. Спб. Центральная Лабораторія Министерства Финансовъ. Забалканскій, 19.

Гроссетъ, Федоръ Федоровичъ. Любимовскій постъ, Екатеринославской губ. Донецкій содовый заводъ Любимова, Сольвэ и К°.

Гурвичъ, Левъ Гавріиловичъ, редакторъ журнала «Химикъ». Спб. Нижегородская, д. 23А.

Густавсонъ, Гавріилъ Гавріиловичъ, профессоръ (постоянный членъ Общества). Спб., Петербургская сторона, Мытнинская набережная, д. 13, кв. 2.

80. Давыдова, Ольга Александровна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Спб., Загородный пр., д. 24, кв. 10.

Данилевскій, Александръ Ивановичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Дауге, Павелъ Андреевичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Дворковичъ, Павелъ Семеновичъ, магистръ фармаціи. London,

E. C. Devonshire Chambers, 16 Bishopsgate Street, Without. Gas-Oil Expert. P. Dvorkovitz Esq.

Дебу, Константинъ Ипполитовичъ, лаборантъ. Химическая лабораторія Высшихъ Женскихъ Курсовъ, Спб. Постоянный адресъ Славянскъ, Харьковской губ.

Демьяновъ, Николай Яковлевичъ, профессоръ. Московскій Сельскохозяйственный Институтъ, Петровское-Разумовское.

Джонсъ, Валентинъ Николаевичъ, лаборантъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

Дзержговскій, Симонъ Конрадовичъ, докторъ медицины. Аптекарскій остр., Институтъ Экспериментальной Медицины.

Діанинъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Спб. Императорская Военно-Медицинская Академія.

Діанинъ, Николай Павловичъ. Вильно. Управленіе Акцизными сборами.

90. Дмитріевъ, Сергѣй Федоровичъ, кандидатъ.

Добросердовъ, Дмитрій Константиновичъ, кандидатъ. Казань, Покровская, 14.

Доброхотовъ, Владиміръ Петровичъ, лаборантъ. Спб. Сѣнная. Городская химическая лабораторія.

Дрбоглавъ, Александръ Іосифовичъ, преподаватель Средняго Химико-Техническаго Училища. Казань.

Дробязгинъ, Константинъ Егоровичъ, преподаватель. Симферополь, Бульварная ул., соб. домъ, № 24.

Дуговскій, Левъ Самуиловичъ, магистръ фармаціи. Спб., Предтеченская аптека, уголъ Боровой ул. и Обводнаго канала.

Дунканъ, Иванъ Яковлевичъ, докторъ медицины. Офицерская, д. 13.

Дыбовскій, Борисъ Петровичъ, лаборантъ. Спб. Институтъ Экспериментальной медицины. Отдѣлъ общей патологіи.

Дюперронъ, Александръ Александровичъ, кандидатъ. Спб., В. О., 11 линія, д. 24, кв. 5.

Егоровъ, Иванъ Васильевичъ, лаборантъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельскохозяйственный Институтъ.

100. Егоровъ, Константинъ Николаевичъ, инженеръ-технологъ. Спб., Петербургская сторона, Грязная ул., д. 9.

Ельчаниновъ, Евгеній Семеновичъ, лаборантъ. Одесса. Университетъ, химическая лабораторія.

Ерчиковскій, Георгій Осиповичъ, кандидатъ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія, органическое отдѣленіе.

Жуковскій, Степанъ Николаевичъ, лаборантъ. Москва, Инженерное училище, химическая лабораторія.

Жуковъ, Алексѣй Александровичъ, докторъ философіи. Спб. Боровая, 86.

Жуковъ, Леонидъ Петровичъ, начальникъ Мелинитовой мастерской Охтенскаго порохового завода. Спб., Охта, Пороховые.

Забудскій, Григорій Александровичъ, полковникъ, профессоръ Артиллерійской Академіи. Спб., Выб. ст., зданіе Академіи.

Завріевъ, Давидъ Христофоровичъ, кандидатъ. Спб. Институтъ Путей Сообщенія, химическая лабораторія. Забалканскій, 9.

Зайцевъ, Александръ Михайловичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Зайцевъ, Михаилъ Михайловичъ, магистръ химіи. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

110. Залькиндъ, Юлій Сигизмундовичъ, лаборантъ. Спб. Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Залѣскій, Станиславъ Іосафатовичъ, профессоръ, членъ Ученаго Комитета М-ва Народнаго Просвѣщенія (постоянный членъ Общества). Спб., Сергіевская ул., д. 20, кв. 18.

Захаревичъ, Адольфъ Антоновичъ, кандидатъ. Александровскій Механическій Заводъ, химическая лабораторія.

Зворыкинъ, Владиміръ Ивановичъ, штабсъ-капитанъ, портовый химикъ. Минная мастерская. Севастополь.

Звѣревъ, Веніаминъ Николаевичъ, горный инженеръ. Спб. химическая лабораторія Института Путей Сообщенія.

Зейдлицъ, Платонъ Александровичъ, кандидатъ.

Зелинскій, Николай Дмитріевичъ, профессоръ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Зерновъ, Владиміръ Сергѣевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, лабораторія органической химіи.

Зиберъ, Надежда Олимпіевна, докторъ медицины. Спб., Аптекарскій Островъ, Институтъ Экспериментальной медицины.

Зигфридъ, Федоръ Карловичъ. Химикъ свеклосахарнаго завода Кальникъ. Дашевъ, Кіевской губ.

120. Ижевскій, Василій Петровичъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ.

Ильинскій, Михаилъ Александровичъ. Crefeld am Rhein, Südstrasse VII.

Ильинъ, Левъ Федоровичъ, врачъ. Спб., Литейный, д. 51, кв. 2.

Ипатьевъ, Владиміръ Николаевичъ, капитанъ, профессоръ Михайловской Артиллерійской Академіи. Выб. сторона, химическая лабораторія Артиллерійской Академіи.

Исаевъ, Владиміръ Ивановичъ, преподаватель. Варшава, Политехническій Институтъ.

Истоминъ, Алексѣй Васильевичъ, лаборантъ. Спб. Женскій Медицинскій Институтъ.

Іоцичъ, Живоинъ Ильичъ, лаборантъ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія.

Каблуковъ, Иванъ Алексѣевичъ, профессоръ. Москва, Петровское-Разумовское, Московскій Сельскохозяйственный Институтъ.

Казанецкій, Павелъ Васильевичъ, лаборантъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Казанскій, Александръ Павловичъ, хранитель музея лабораторіи органической химіи Казанскаго Университета. Казань, Муратовская улица, собств. д. № 9.

130. Казанцевъ, Гавріилъ Гавріиловичъ, кандидатъ. Екатеринбургъ, Александровскій пр., соб. домъ.

Калачевъ, Александръ Анемподистовичъ, помощникъ начальника мастерской Охтенскаго Пороховаго Завода. В. О. 10 линія, д. 43, кв. 43.

Каменскій, Иванъ Григорьевичъ, докторъ философіи (постоянный членъ Общества). Пермь.

Канонниковъ, Иннокентій Ивановичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Карасевъ, Василій Сергѣевичъ, химикъ Охтенскаго Порохового Завода. Спб. Охта. Пороховые.

Каретниковъ, Иванъ Васильевичъ, кандидатъ (пост. членъ Общества). Тейково, Владимірской губ.

Карповъ, Борисъ Григорьевичъ, лаборантъ Геологическаго Комитета. Спб., В. О., 12 линія, д. 23.

Касаткинъ, Александръ Михайловичъ, кандидатъ. Москва. Университетъ, химическая лабораторія.

Касаткинъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Кауфманъ, Любовь Эммануиловна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Спб., В. О., 1 линія, д. 38, кв. 9.

140. Кашинскій, Павелъ Александровичъ, лаборантъ. Спб. Лѣсной Институтъ.

Кесслеръ, Александръ Эдуардовичъ, кандидатъ. Симферополь, Таврической губерніи.

Кестнеръ, Николай Петровичъ, кандидатъ. Спб., Екатерининскій каналъ, 29.

Кеценко, Леонидъ Викторовичъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ Имп. Александра II.

Кикина, Зинаида Викторовна, Chimiste diplomée Женевскаго Университета. Г. Суджа, Курской губ. Торговая Школа.

Киселевъ, Михаилъ Георгіевичъ, кандидатъ, техникъ цементнаго завода. Вольскъ, Саратовской губ.

Кисель, Иванъ Андреевичъ, лѣкарь. Варшава, Уяздовскій военный госпиталь, химическая лабораторія.

Кистяковскій, Владиміръ Александровичъ, приватъ-доцентъ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія.

Кижнеръ, Николай Матвѣевичъ, профессоръ. Томскъ, Технологическій Институтъ.

Клименко, Борисъ Ефимовичъ, кандидатъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

150. Клименко, Ефимъ Филимоновичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Кобозевъ, Леонидъ Дмитріевичъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, Химическій корпусъ.

Колли, Александръ Андреевичъ, профессоръ. Москва, Императорское Техническое Училище.

Колотовъ, Сергѣй Сильвестровичъ, преподаватель. Кронштадтъ, Минный офицерскій классъ.

Коноваловъ, Дмитрій Петровичъ, профессоръ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія, кв. 32.

Коноваловъ, Михаилъ Ивановичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ Имп. Александра II, химическая лабораторія.

Корбе, Ѳедоръ Антоновичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Корвизи, Артуръ, профессоръ лицея въ Сентъ Омерѣ (Corvisy, Arthur, Professeur au Lycée de St. Omer).

Кормилицынъ, Александръ Васильевичъ, (постоянный членъ Общества). Спб., Калашниковская набережная, д. 38, кв. 7.

Косманъ, Сергѣй Карловичъ, преподаватель. Горки, Могилевской губ., Горецкое училище.

160. Котляревъ, Александръ Александровичъ. Спб. Село Але-

ксандровское, химическая лабораторія Обуховскаго Сталелитейнаго завода.

Кочкинъ, Николай Александровичъ, преподаватель Офицерскихъ артиллерійскихъ классовъ. Кронштадтъ, Викторская ул., д. Васьковскаго, кв. 4.

Красускій, Константинъ Адамовичъ, приватъ-доцентъ (пост. членъ Общества). Спб. Университета химическая лабораторія, кв. 35.

Кракау, Александръ Александровичъ, профессоръ Электротехническаго Института. Спб., Ново-Исаакіевская ул., д. 22, кв. 14.

Крейцеръ, Генрихъ Давидовичъ, кандидатъ. Спб. Кузнечный пер., д. 13.

Кремлевъ, Александръ Михайловичъ, лаборантъ Главной Палаты мѣръ и вѣсовъ. Спб., Подольская ул. д. 19.

Крестовниковъ, Григорій Александровичъ, кандидатъ (пост. членъ Общества). Москва, правленіе фабрично-торговаго товарищества братьевъ Крестовниковыхъ.

Кригеръ, Юлій Федоровичъ, лаборантъ. Спб. Галерная, д. 30, кв. 9.

Кувшиновъ, Иванъ Егоровичъ, преподаватель. Лодзь, Петроковской губ., Мануфактурно-промышленное училище.

Кузнецовъ, Александръ Назаровичъ, горный инженеръ, лаборантъ химической лабораторіи Горнаго Института. Спб., В. О., 21 линія.

170. Курбатовъ, Аполлонъ Аполлоновичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Спб., Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Курбатовъ, Владиміръ Яковлевичъ, кандидатъ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія.

Курдюмовъ, Александръ Павловичъ, капитанъ. Спб. Михайловская Артиллерійская Академія.

Куриловъ, Венедиктъ Викторовичъ, профессоръ. Екатеринославъ. Высшее Горное Училище, химическая лабораторія.

Курнаковъ, Николай Семеновичъ, профессоръ. Спб., В. О., 21 линія, Горный Институтъ, химическая лабораторія.

Курсановъ, Николай Ивановичъ, кандидатъ. Москва. Университетъ, химическая лабораторія.

Кучеровъ, Михаилъ Григорьевичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Александровскій проспектъ, д. 4, кв. 3.

Лавровъ, Василій Васильевичъ, лаборантъ. Варшава. Университетъ, химическая лабораторія.

Ланговой, Сергѣй Петровичъ, лаборантъ. Москва, Техническое училище.

Лагермаркъ, Германъ Ивановичъ, профессоръ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія. Технологическая улица, собст. д. № 8.

180. Лебедевъ, Иванъ Епинетовичъ. Поселокъ Кочкарь, Оренбургской губ., Троицкаго уѣзда.

Лебедевъ, Сергѣй Васильевичъ, кандидатъ. Спб., Тучковъ пер., д. 11—5.

Левинъ, Павелъ Иннокентьевичъ, лаборантъ. Спб., Сѣнная площадь, Городская Химическая Лабораторія.

Левитесъ, Семенъ Яковлевичъ, химикъ костеобжигательнаго завода. Спб., Большой Рѣзвый Островъ, костеобжигательный заводъ.

Лейвандъ, Абрамъ Хацкелевичъ, инженеръ-химикъ. Спб., Пушкинская, 8.

Лейхманъ, Леонидъ Карловичъ, инженеръ-технологъ. Преподаватель химико-техническаго училища. Спб., Стеклянный, Смоляная ул., д. 9.

Лепешкинъ, Владиміръ Васильевичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ.

Лепешкинъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Москва, Большая Якиманская, д. Лепешкиной.

Лидовъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

Липинскій, Иванъ Константиновичъ, инженеръ-технологъ. Ст. Батраки, Сызрано-Вяземской желѣзной дороги.

190. Лоначевскій-Петруняка, Тимофей Ивановичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ Св. Владиміра.

Лукьяновъ, Павелъ Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Переяславль-Залѣсскій, фабрика С. П. Павлова.

Лундъ, Левъ Львовичъ, лаборантъ. Кіевъ, Университетъ, техническая лабораторія.

Любавинъ, Николай Николаевичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Москва, Университетъ, техническая лабораторія.

Любарскій, Евгеній Ивановичъ. Новочеркасскъ, Область Войска Донскаго. Областное Акцизное Управленіе.

Ляминъ, Николай Николаевичъ, горный инженеръ. Спб., Институтъ Инженеровъ Путей Сообщенія, химическая лабораторія.

Мальчевскій, Павелъ Людвиговичъ, ассистентъ химической ла-

бораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи. Спб., Выборгская сторона, зданіе Академіи, кв. 17.

Марковниковъ, Владиміръ Васильевичъ, профессоръ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія. Малая Никитская, д. 21.

Медвѣдевъ, Анатолій Константиновичъ, профессоръ. Одесса. Университетъ, Лабораторія физіологической химіи.

Меликовъ, Петръ Григорьевичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

200. Менделѣевъ, Дмитрій Ивановичъ, профессоръ (почетный членъ Общества). Спб., Забалканскій пр., № 19, Главная Палата мѣръ и вѣсовъ.

Меншуткинъ, Борисъ Николаевичъ, лаборантъ (пост. членъ Общества). Спб., Университетъ, химическая лабораторія, кв. 33.

Меншуткинъ, Николай Александровичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Спб., Университетъ, химическая лабораторія, кв. 33.

Миллеръ, Александръ Александровичъ. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство, Портовая лабораторія

Миллеръ, Освальдъ Карловичъ. Москва, Три-горы, мануфактура Прохоровыхъ; Прѣсня, Малая Грузинская ул., собст. домъ.

Милобендзкій, Фаддѣй Игнатьевичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ, кв. 15.

Михайленко, Яковъ Ивановичъ, приватъ-доцентъ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Мокіевскій, Владиміръ Андреевичъ, преподаватель Химико-Техническаго Училища. Спб., Смоляная улица № 9 (Стеклянный).

Монастырскій, Дмитрій Несторовичъ, кандидатъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Монаховъ, Василій Васильевичъ, лаборантъ Центральной лабораторіи Министерства Финансовъ. Спб., Забалканскій просп., д. 30, кв. 38.

210. Мусселіусъ, Левъ Владиміровичъ, техникъ Россійско-Американской резиновой мануфактуры. Спб., Обводный каналъ, д. 140, кв. 12.

Навроцкій, Феликсъ Феликсовичъ, профессоръ. Варшава, Видокъ, 5.

Нагорновъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Варшава, Маршалковская ул., Политехническій Институтъ.

Нагоровъ, Александръ Владиміровичъ, кандидатъ. Спб., Александровскій механическій заводъ.

Назаровъ, Петръ Яковлевичъ, завѣдующій портовой лабораторіей. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство.

Наумовъ, Сергѣй Николаевичъ, лаборантъ. Москва. Университетъ, химическая лабораторія.

Нечаевъ, Николай Павловичъ, генералъ-маіоръ. Спб., Измайловскій Полкъ, 5 рота, д. 20.

Никитинъ, Василій Гавриловичъ, воспитатель Гатчинскаго сиротскаго института. Гатчино.

Ниссенъ, Павелъ Федоровичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Оглоблинъ, Владиміръ Николаевичъ. Иваново-Вознесенскъ, Владимірской губ., фабрика Новиковой.

220. Осиповъ, Иванъ Павловичъ, профессоръ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Остропятовъ, Петръ Степановичъ, лаборантъ. Кронштадтъ, Минный офицерскій классъ.

Павловскій, Михаилъ Александровичъ, директоръ средняго химикотехническаго училища. Вильна, у Зеленаго моста, д. Радушкевича.

Павловъ, Владиміръ Евграфовичъ, доцентъ. Москва, Техническое училище.

Павловъ, Дмитрій Петровичъ, доцентъ. Новая Александрія, Сельскохозяйственный Институтъ.

Панормовъ, Алексѣй Александровичъ, профессоръ. Казань, Университетъ.

Пантюховъ, Николай Ивановичъ, кандидатъ. Спб., Лиговка, 285.

Перевощиковъ, Николай Михайловичъ, врачъ. Спб., Малая Подъяческая, д. 4, кв. 7.

Пель, Александръ Васильевичъ, докторъ химіи. Спб., В. О., 7-я линія, д. 18.

Пель, Оскаръ Васильевичъ. Спб., Гороховая, д. 24, аптека.

230. Пескова, Любовь Николаевна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы.

Петренко, Георгій Ивановичъ, лаборантъ. Одесса, Новороссійскій Университетъ, химическая лабораторія.

Петренко-Критченко, Павелъ Ивановичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Петріевъ, Василій Моисѣевичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Писаревъ, Сергѣй Евгеніевичъ, кандидатъ. Германія, Лейпцигъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Писаржевскій, Левъ Владиміровичъ, приватъ-доцентъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Платоновъ, Константинъ Степановичъ, лаборантъ. Томскъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Плотниковъ, Владиміръ Александровичъ, магистрантъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Погоржельскій, Здзиславъ Антоновичъ, лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Подладчиковъ, Михаилъ Васильевичъ, кандидатъ. Кіевъ, Мар. Благовѣщенская, д. 112.

240. Пономаревъ, Иванъ Михайловичъ, профессоръ. Харьковъ. Технологическій Институтъ.

Попперъ, Ольга Морицовна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Спб., В. О., 1 линія, д. 24.

Потоцкій, Владиміръ Михайловичъ, кандидатъ.

Потылицынъ, Алексѣй Лаврентьевичъ. Спб., В. О., 10 линія, д. 15, кв. 3.

Похитоновъ, Владиміръ Ильичъ, химикъ Пейтонскаго химическаго завода. Сѣверо-Американскіе Соединенные Штаты, Калифорнія. Martinez, Cal. U. S. A. Peyton chemical Works.

Пржибытекъ, Станиславъ Александровичъ, профессоръ. Спб., Императорская Военно-Медицинская Академія.

Прилежаевъ, Николай Александровичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Протопоповъ, Александръ Ильичъ, технологъ. Константиновскій заводъ Т-ва В. И Рагозинъ и К°. Ярославская губ., Романово-Борисоглѣбскій уѣздъ.

Путохинъ, Митрофанъ Николаевичъ, кандидатъ. Ст. Орѣхово, Нижегородской жел. д., мануфактура Саввы Морозова.

Пушинъ, Николай Антоновичъ, лаборантъ. Спб., Электротехническій Институтъ, химическая лабораторія. Невскій пр., д. 134, кв. 22.

250. Пушкарева-Байкина, Марія Васильевна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Бѣлгородъ, Курской губ., квартира инженера Байкина.

Пушкаревъ, Николай Никифоровичъ. кандидатъ. Спб., Моховая, д. 3.

Пѣтуховъ, Сергѣй Петровичъ, инженеръ-технологъ. Спб., уголъ Невскаго просп. и Перекупного переулка, д. 160.

Пятаковъ, Леонидъ Тимофеевичъ. Ст. Воронцовская, Фастовской жел. дороги, мѣстечко Городище.

Радловъ, Эдмундъ Федоровичъ, преподаватель Института Путей Сообщенія. Спб., Забалканскій пр., д. 11—9.

Ракузинъ, Моисей Абрамовичъ, инженеръ-химикъ. Москва, Неглинный проѣздъ, д. Полякъ. Экспертъ нефтепромышленнаго общества «Мазутъ».

Регель, Карлъ Эдуардовичъ, старшій химикъ Охтенскаго пороховаго завода. Пороховые, Охтенскій пороховой заводъ, химическая лабораторія. Озерная слобода, 43.

Реформатскій, Александръ Николаевичъ, приватъ-доцентъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Реформатскій, Сергѣй Николаевичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Ринне, Рудольфъ Густавовичъ, кандидатъ. Центральная лабораторія Министерства Финансовъ, Забалканскій пр., 19.

260. Рихтеръ, Андрей Александровичъ, лаборантъ. Спб. Петербургская сторона, Большой проспектъ, д. 4.

Ричардсонъ, Василій Романовичъ, окончившій Цюрихскій Политехникумъ, химикъ Невской Ниточной Мануфактуры. Спб., Калашниковская наб., д. 74, кв. 9.

Розенъ, фонъ, баронъ, Федоръ Федоровичъ, профессоръ. Казань, Университетъ.

Рождественскій, Михаилъ Сергѣевичъ, кандидатъ.

Россолимо, Александръ Ивановичъ. Москва, Скатертный пер., собственный домъ, № 34.

Рубцовъ, Петръ Павловичъ, помощникъ завѣдующаго Научно-техническою лабораторіей Морского Вѣдомства. Спб., Новая Голландія.

Рудевичъ, Владиміръ Викторовичъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Русановъ, Андрей Андреевичъ, инженеръ-технологъ. Спб., химическая лабораторія Технологическаго Института.

Рыбалкинъ, Михаилъ Петровичъ, кандидатъ. Спб., В. О., 8-я линія, д. 17, химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Сабанѣевъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

270. Салазкинъ, Сергѣй Сергѣевичъ, докторъ медицины, профессоръ. Спб., Женскій Медицинскій Институтъ.

Сапожниковъ, Алексѣй Васильевичъ, капитанъ, профессоръ Михайловской Артиллерійской Академіи. Спб., химическая лабораторія Михайловской Артиллерійской Академіи.

Селивановъ, Федоръ Федоровичъ, профессоръ. Новая Александрія, Люблинской губ. Институтъ Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства.

Семеновъ, Василій Максимовичъ, лаборантъ. Новая Александрія, Институтъ Сельскаго хозяйства и Лѣсоводства.

Серебряковъ, Сергѣй Дмитріевичъ, кандидатъ. Москва, Ново-Екатерининская больница.

Сиволобовъ, Александръ Васильевичъ, директоръ Мануфактурно-Промышленнаго училища. Лодзь, Петроковской губ.

Сидоренко, Константинъ Викторовичъ, лаборантъ. Москва, Нѣмецкая улица, Техническое училище.

Симановская, Екатерина Олимпіевна, докторъ медицины. Спб., Надеждинская ул., д. 42, кв. 12.

Славинскій, Казиміръ Станиславовичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Смирновъ, Василій Александровичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

280. Смирновъ, Федоръ Васильевичъ, врачъ, лаборантъ. Спб., Центральная Лабораторія Министерства Финансовъ, Забалканскій 19.

Соболевъ, Михаилъ Николаевичъ, кандидатъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Созоновъ, Сергѣй Ивановичъ, преподаватель, Спб., Вас. Островъ, 2 линія, д. 19, кв. 1.

Соковнинъ, Николай Николаевичъ, кандидатъ. Спб., Тучковъ переулокъ.

Соколовъ, Николай Васильевичъ, профессоръ. Спб., Выборгская сторона, Нижегородская ул., д. 19, кв. 4.

Солонина, Андрей Андреевичъ, штабсъ-капитанъ. Спб., Шпалерная, д. 3, кв. 18.

Солонина, Борисъ Андреевичъ, лаборантъ. Москва, Нѣмецкая ул., И. Техническое Училище.

Солонина, Василій Андреевичъ, профессоръ. Варшава, Маршалковская улица, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Сорокинъ, Василій Ивановичъ, профессоръ. Казань. Университетъ. Лядская улица, д. Лопаткиной.

Софоновъ, Иннокентій Николаевичъ, кандидатъ. Спб., Измайловскій полкъ, 9 рота, д. 15, кв. 8.

290. Сперанскій, Александръ Васильевичъ. Москва, Высшіе Женскіе Курсы. Поварская, д. Гирша.

Сперанскій, Николай Андреевичъ, инженеръ-технологъ. Спб., Троицкій проспектъ, д. 6/7, кв. 12.

Стаховскій, Ольгердъ Карловичъ, кандидатъ. Тифлисъ, Артиллерійская улица, домъ 15—17.

Степановъ, Алексѣй Ивановичъ, кандидатъ. Спб., Одесская ул., 12.

Степановъ, Николай Александровичъ, кандидатъ.

Стржембошъ, Викторъ Ивановичъ, преподаватель. Варшава, Маршалковская улица, Политехническій Институтъ.

Струнке, Юлій Петровичъ, инженеръ-технологъ (постоянный членъ Общества). Одесса, газовый заводъ.

Сумотчиковъ, Александръ Ивановичъ, лаборантъ. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство, Портовая химическая лабораторія.

Суравичъ, Савелій Анисимовичъ, докторъ философіи. Орша. Московской губ., заводъ Выдрица.

Тавилдаровъ, Николай Ивановичъ, профессоръ. Спб., Технологическій Институтъ.

300. Таланцевъ, Зиновій Михайловичъ, кандидатъ. Ядринъ, Казанской губ., винокуренный заводъ братьевъ Таланцевыхъ.

Тамманъ, Густавъ Андреевичъ, профессоръ. Юрьевъ (Лифл.), Университетъ, химическая лабораторія.

Танатаръ, Севастьянъ Моисеевичъ, профессоръ. Одесса. Университетъ, химическая лабораторія.

Тепловъ, Михаилъ Николаевичъ. Спб., Владимірская улица, д. Фридерикса.

Тизенгольтъ, Владиміръ Робертовичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ.

Тимофеевъ, Владиміръ Федоровичъ, профессоръ. Кіевъ. Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Тихвинскій, Михаилъ Михайловичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, лабораторія технологіи органическихъ веществъ.

Тихоновъ, Михаилъ Сергѣевичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ.

Тихонравовъ, Александръ Ивановичъ, преподаватель горноза-

*

водскаго отдѣла Пермскаго рельнаго училища. Пермь, домъ Благонравова, противъ Костела.

Тищенко, Вячеславъ Евгеніевичъ, приватъ-доцентъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія, кв. 31.

310. Толкачевъ, Сергѣй Анатоліевичъ, лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Толлочко, Станиславъ Ивановичъ, кандидатъ. Варшава. Университетъ, химическая лабораторія.

Трей, Генрихъ Генриховичъ, адъюнктъ-профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ.

Тринклеръ, Василій Васильевичъ, лаборантъ. Спб., Фонтанка, 62. Петровское Коммерческое Училище

Туголѣсовъ, Иванъ Арсеньевичъ. Спб., Фонтанка, Экспедиція заготовленія Государственныхъ бумагъ.

Турбаба, Дмитрій Петровичъ, профессоръ. Томскъ, Технологическій Институтъ.

Фаворскій, Алексѣй Евграфовичъ, профессоръ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія, кв. 36.

Флавицкій, Флавіанъ Михайловичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Фокинъ, Сергѣй Алексѣевичъ, лаборантъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

Франкфуртъ, Соломонъ Львовичъ, приватъ-доцентъ Университета. Кіевъ, лабораторія Земледѣльческаго синдиката. Бульварная, 9.

320. Хаберкантъ, Ванда Адамовна, docteur ès sciences, chimiste diplomée. Г. Конинъ, Калишской губерніи.

Хардинъ, Дмитрій Андреевичъ, экстраординарный профессоръ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Хариковъ, Константинъ Васильевичъ, кандидатъ. Грозный, Терской области, нефтеперегонный заводъ Владикавказской жел. дор.

Хлопинъ, Григорій Виталіевичъ, профессоръ Университета· Юрьевъ (Лифл.), Каштановая аллея, 33.

Цвѣтъ, Дмитрій Миліевичъ, врачъ. Ассистентъ при каѳедрѣ общей химіи Имп. Военно-Медицинской Академіи. Спб., Моховая ул., д. 22, кв. 17.

Центнершверъ, Мечеславъ Гавриловичъ, ассистентъ. Рига. Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Цухановъ, Николай Николаевичъ, кандидатъ. Москва, Тюфелева Роща, Химическій заводъ «Карбонизаторъ».

Цѣликовъ, Иванъ Александровичъ, кандидатъ. Москва, уголъ Палашовскаго и Трехпруднаго переулковъ, д. Цѣликовыхъ.

Чельцовъ, Иванъ Михайловичъ, директоръ Научно-технической лабораторіи Морского Вѣдомства. Спб., Новая Голландія.

Чельцовъ, Петръ Михайловичъ, завѣдующій Портовой лабораторіею. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство.

330. Чепинскій, Викентій Викентьевичъ, кандидатъ. Спб., Песочная, д. 41.

Чернай, Николай Александровичъ. Харьковъ, Рымарская ул., д. 18.

Черникъ, Георгій Прокофьевичъ, инженеръ-капитанъ (постоянный членъ Общества). Крѣпость Ивангородъ, Люблинской губ.

Чириковъ, Андрей Дмитріевичъ, профессоръ Университета. Харьковъ, Садовая ул., д. 13.

Чичибабинъ, Алексѣй Евгеньевичъ, лаборантъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельскохозяйственный Институтъ.

Чичкинъ, Алексѣй Васильевичъ, врачъ. Москва, Воздвиженка, д. Россійскаго страховаго Общества, кв. 37.

Чугаевъ, Левъ Александровичъ, лаборантъ Бактеріологическаго Института. Москва.

Шалфеевъ, Михаилъ Ивановичъ, профессоръ. Варшава, Университетъ, лабораторія медицинской химіи.

Шапошниковъ, Василій Гавриловичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Шапошниковъ, Владиміръ Георгіевичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

340. Шарвинъ, Василій Васильевичъ, ассистентъ. Москва, Долгоруковская, д. Михайловой.

Шестаковъ, Петръ Ивановичъ, docteur ès sciences. Спб., Лиговка, д. 289.

Шидловскій, Францъ Ивановичъ, докторъ медицины, завѣдующій лабораторіей Западно-Сибирской желѣзной дороги. Омскъ.

Шиловъ, Николай Александровичъ, кандидатъ Университета.

Шишковъ, Леонъ Николаевичъ, профессоръ (постоянный членъ Общества).

Шкателовъ, Владиміръ Викторовичъ, профессоръ. Новая Александрія, Сельскохозяйственный Институтъ.

Шмеллингъ, Левъ Николаевичъ, кандидатъ. Спб., Полюстрово, Лаковый заводъ.

Шмидтъ, Густавъ Августовичъ. Спб., Колпинская улица, д. 7.

Шредеръ, Иванъ Федоровичъ, профессоръ. Спб., В. О., 21 линія, Горный Институтъ.

Шуваловъ, графъ, Петръ Павловичъ. Ст. Тальное, Кіевской губ.

350. Шуляченко, Алексѣй Романовичъ, профессоръ Инженерной Академіи. Спб., Инженерная, д. 7, кв. 18.

Щавинскій, Василій Александровичъ, окончившій Цюрихскій Политехникумъ.

Щербаковъ, Александръ Николаевичъ, приватъ-доцентъ. Казань Университетъ.

Щербаковъ, Михаилъ Федоровичъ, химикъ-винодѣлъ. Кишиневъ, Училище винодѣлія.

Эйхвальдъ, Владиміръ Юльевичъ, лаборантъ. Спб., Женскій Медицинскій Институтъ. Архіерейская, 6.

Явейнъ, Людвигъ Юльевичъ, преподаватель Технологическаго Института. Спб., Можайская, д. 3, кв. 3.

Яковкинъ, Александръ Александровичъ, профессоръ. Спб., Технологическій Институтъ.

Яковлевъ, Владиміръ Анатоліевичъ, химикъ Обуховскаго Сталелитейнаго Завода. Спб., Шлиссельбургскій пр., село Александровское.

Якубовскій, Казиміръ Леонардовичъ. Кіевъ, химическая лабораторія Юго-Западныхъ ж. дор. Безаковская ул., д. Фальберга.

Янечекъ, Густавъ, профессоръ (Prof. Dr. Gustav Janeček, Zagreb (Agram), Oesterreich, Universität, chem. Institut).

360. Янкелевичъ, Борисъ Абрамовичъ, диплом. химикъ. Спб., Боровая, д. 86.

Ярковскій, Владиславъ Ивановичъ, лаборантъ Спб. Технологическаго Института.

Ярковскій, Иванъ Осиповичъ, инженеръ-технологъ. С. Дятьково, Брянскаго уѣзда, Орловской губ.

Ярошенко, Александръ Архиповичъ, преподаватель Горецкаго земледѣльческаго училища. Горки, Могилевской губ.

Ястребовъ, Илларіонъ Константиновичъ, начальникъ мелинитовой мастерской Охтенскаго Пороховаго завода. Спб., Пороховые.

365. Яцуковичъ, Николай Клементьевичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Ялта, Тавр. губ., Массандровская улица, собственный домъ.

ОТДѢЛЕНІЕ ФИЗИКИ.

Предсѣдатель: Өедоръ Өомичъ Петрушевскій.

Дѣлопроизводитель: Александръ Львовичъ Гершунъ.

Казначей: Владиміръ Владиміровичъ Лермантовъ.

Редакторъ журнала: Иванъ Ивановичъ Боргманъ.

Помощникъ редактора: Евгеній Александровичъ Роговскій.

СПИСОКЪ ЧЛЕНОВЪ.

Почетные члены:

1. Петрушевскій, Өедоръ Өомичъ, профессоръ. В. О., 7-я линія, д. 30, кв. 6.

Менделѣевъ, Дмитрій Ивановичъ, профессоръ. Забалканскій пр., д. 19.

Непремѣнный членъ.

Президентъ французскаго физическаго общества въ Парижѣ.

Постоянные члены:

† Алексѣевъ, Владиміръ Александровичъ, горный инженеръ.

Базилевскій, Викторъ Ивановичъ. Спб., Петербургская сторона, у Самсоніевскаго моста, собственный домъ.

Вейнбергъ, Борисъ Петровичъ, прив.-доц. Новороссійскаго Университета. Одесса. Университетъ.

Вучиховскій, Левъ Германовичъ, кандидатъ университета. Екатерингофскій проспектъ, д. 33.

Георгіевскій, Александръ Николаевичъ. Шпалерная ул., д. 33.

Коломійцевъ, Николай Павловичъ, кандидатъ Университета. Москва, Зубовскій бульваръ, домъ Мишке, кв. 6.

Ледневъ, Петръ Алексѣевичъ. Сызрань.

10. Лермантовъ, Владиміръ Владиміровичъ, приватъ-доцентъ Спб. Университета и лаборантъ физическаго Института. Екатерингофскій просп., д. 63, кв. 3.

Макаровъ, Степанъ Осиповичъ, Вице-Адмиралъ. Кронштадтъ.

Роговскій, Евгеній Александровичъ, преподаватель Введенской гимназіи. В. О., 14-я линія, д. 23, кв. 12.

Селивановъ, Дмитрій Өедоровичъ, докторъ математики. Спб., Фонтанка, д. 116, кв. 16.

Совѣтовъ, Сергѣй Александровичъ. В. О., Малый просп., 14.

Траутфеттеръ, Рудольфъ Гугоновичъ. Забалканскій пр., д. 19.
Флоренсовъ, Владиміръ Яковлевичъ, преп. Института Гражданскихъ Инженеровъ. Загородный пр., д. 68, кв. 10.
Чацкинъ, Василій Андреевичъ, Выборгская сторона, Симбирская ул., д. 12.
Якимовъ, Александръ Ивановичъ, пом. ред. въ Кодификаціонномъ отд. Госуд. Совѣта. Литейный, д. 51.

Дѣйствительные члены городскіе:

Агафоновъ, Валеріанъ Константиновичъ. Невскій, д. 82, кв. 75.
20. Азарьевъ, Николай Николаевичъ, преподаватель Морскаго училища. Въ зданіи Морскаго училища. В. О., 19 линія, д. 6.
Аѳанасьевъ, Аполлонъ Павловичъ, препод. Ларинской Гимназіи.
Бобылевъ, Дмитрій Константиновичъ, профессоръ Университета. В. О., Средній просп., д. 16, кв. 6.
Богаевскій, Леонидъ Григорьевичъ, проф. Технологич. Института. Измайловскій полкъ, 12 рота, д. 13, кв. 8.
Боргманъ, Иванъ Ивановичъ, профессоръ Спб. Университета. В. О., Университетъ, Физическій Институтъ.
Брянскій, Николай Аполлинаріевичъ. Гродненскій пер., д. 7, кв. 70.
Булгаковъ, Николай Александровичъ, приватъ-доцентъ Университета. В. О., 9 линія, д. 4, кв. 7.
Вальрондъ, Петръ Павловичъ. Пр. астрономіи въ Морскомъ училищѣ. В. О., Морской Корпусъ.
Витковскій, Василій Васильевичъ, геодезистъ. В. О., 9 линія, д. 44.
Воейковъ, Александръ Ивановичъ. Проф. Университета. Лиговская, д. 3, кв. 12.
30. Гезехусъ, Николай Александровичъ. Проф. Технологическаго Института, зданіе Института.
Георгіевскій, Николай Николаевичъ. Технологическій Институтъ.
Гиммельманъ, Александръ Николаевичъ, преподаватель 2-го Реальнаго Училища. Фонтанка, 68.
Голицынъ, князь, Борисъ Борисовичъ, академикъ. Фонтанка, 144 (Экспедиція заготовленія Государственныхъ бумагъ).
Головинъ, Харлампій Сергѣевичъ, директоръ Технологическаго Института. Зданіе Института.
Горенбургъ-Диксонъ, Алла Карловна. В. О., 6 линія, д. 49.

Добіашъ, Александръ Антоновичъ, лаборантъ Физическаго Института. Университетъ, Физическій Институтъ.

Дрентельнъ, Николай Сергѣевичъ. Препод. Александровскаго Кадетскаго Корпуса. Шпалерная, д. 50, кв. 30.

Дурдинъ, Николай Дмитріевичъ. Знаменская, 33.

Егоровъ, Николай Григорьевичъ. Проф. Военно-Медицинской Академіи. Забалканскій, 19.

40. Забудскій, Николай Александровичъ. Проф. Артиллерійской Академіи. Знаменская ул., д. 20, кв. 6.

Зубаревъ, Борисъ Иннокентіевичъ, лаборантъ Электротехническаго Института.

Игнатовскій, Владиміръ Сергѣевичъ, препараторъ Физическаго Института. Университетъ, Физическій Институтъ.

Индриксонъ, Өедоръ Николаевичъ, лаборантъ Физическаго Института. Университетъ, Физическій Институтъ.

Кашерининова, Варвара Александровна. Садовая, 128.

Ковалевскій, Степанъ Ивановичъ. Преп. I реальн. учил. В. О., 10 линія, д. 11, кв. 9.

Ковальскій, Яковъ Игнатьевичъ, преподаватель. Торговая, д. 2, кв. 31.

Корольковъ, Алексѣй Львовичъ. Проф. Михайловской Артиллерійской Академіи. Зданіе Академіи.

Котурницкій, Павелъ Васильевичъ, проф. Технологическаго Института. Фонтанка, д. 183, кв. 13.

Крыловъ, Алексѣй Николаевичъ, проф. Морской Академіи. Звѣринская, д. 6—8, кв. 8.

50. Купреяновъ, Дмитрій Александровичъ, репет. Михайл. Артил. Академіи.

Лачиновъ, Дмитрій Александровичъ. Проф. Лѣснаго Института. Лѣсной, зданіе Института.

Лебединскій, Владиміръ Константиновичъ, лаборантъ Физическаго Института. Екатерининскій каналъ, д. 132.

Лебедевъ, Иванъ Александровичъ, ассистентъ при каѳ. физики Военно-Медицинской Академіи. Зданіе Академіи.

Лопухинъ, Евгеній Борисовичъ, преподаватель 3-й гимназіи.

Любославскій, Геннадій Андреевичъ. Лѣсной Институтъ, кв. 8.

Макситовъ, Константинъ Фроловичъ, оберъ-офицеръ при Главномъ Артиллерійскомъ Управленіи.

Мещерскій, Иванъ Всеволодовичъ. Приватъ-доц. Унив. В. О., 5 линія, д. 4, кв. 25.

Митинскій, Александръ Николаевичъ, горный инженеръ. Горный Институтъ.

Миткевичъ, Владиміръ Федоровичъ, лаборантъ Физич. Кабинета Горнаго Института. Горный Институтъ.

60. Муселіусъ, Максиміліанъ Робертовичъ, кандидатъ Университета. Торговая улица, д. 13, кв. 2.

Муселіусъ, Вильгельмъ Робертовичъ. По Шлиссельбургскому тракту, дер. Мурзинка, д. Морева, 32.

Нелюбовъ, Валерьянъ Николаевичъ, лабор. Технол. Инст. Офицерская, д. 27, кв. 58.

Николаевъ, Владиміръ Васильевичъ, преп. Павловскаго Военнаго училища. Зданіе училища.

Орловъ, Николай Алексѣевичъ, лаборантъ Военно-Медицинской Академіи. Зданіе Академіи.

Покровскій, Сергѣй Ивановичъ. В. О., 5 линія, д. 4—1, кв. 32.

Померанскій, Александръ Николаевичъ. Заротная ул., д. 20, кв. 16.

Поповъ, Николай Васильевичъ. Шпалерная, д. 34, кв. 59.

Поповъ, Александръ Степановичъ, профессоръ Электротехническаго Института.

Розенбергъ, Валентинъ Львовичъ, пр. 5-й гимназіи. Галерная ул., д. 30, кв. 10.

70. Рождественскій, Дмитрій Сергѣевичъ. Ивановская, д. 20, кв. 14.

Рыкачевъ, Михаилъ Александровичъ. Директоръ Главн. Физич. Обсерваторіи. В. О., 10 линія, д. 31, кв. 6.

Сердобинская, Анна Елисѣевна. Препод. Высшихъ Женскихъ Курсовъ. В. О., 3 линія, д. 58, кв. 25.

Скобельцынъ, Владиміръ Владиміровичъ. В. О., 6 линія, д. 23.

Скржинскій, Чеславъ Кипріяновичъ. В. О., 12 линія, д. 15.

Соколовскій, Александръ Лукичъ. Моховая ул., д. 22, кв. 24.

Сокольскій, Николай Михайловичъ, военный инженеръ. Кирочная, д. 38, кв. 3.

Сонинъ, Николай Яковлевичъ, академикъ. Англійскій просп., д. 38.

Станевичъ, Левъ Ивановичъ. В. О., 6 линія, д. 17, кв. 24.

Тепловъ, Михаилъ Николаевичъ, инженеръ. Владимірская, д. 13, кв. 7.

80. Терешинъ, Сергѣй Яковлевичъ, профессоръ Военно-Медицинской Академіи. Николаевская у., д. 40.

Фанъ-деръ-Флитъ, Петръ Петровичъ, профессоръ Университета. В. О., 6 линія, д. 33.

Фанъ-деръ-Флитъ, Александръ Петровичъ, репет. Инст. Инжен. Путей Сообщенія. В. О., 6 линія, д. 33.

Форшъ, Эдуардъ Эдуардовичъ. В. О., 8 линія, д. 7, кв. 11.

Фроловъ, Петръ Петровичъ, инспекторъ классовъ 2 Кадетскаго корпуса. 2-й Кадетскій корпусъ.

Хвольсонъ, Орестъ Даниловичъ, проф. Спб. Университета. Университетъ, Физическій Институтъ.

Цинзерлингъ, Дмитрій Петровичъ, кандидатъ Университета. 9 Рождеств., д. 22, кв. 22.

Цытовичъ, Эрастъ Платоновичъ, преподаватель 7-й гимназіи. Суворовскій проспектъ, д. 21, кв. 11.

Шателенъ, Михаилъ Андреевичъ. Профессоръ Горнаго Института. В. О., 10 линія, д. 5.

Яновскій, Кириллъ Петровичъ.

Члены иногородные:

90. Бернацкій, Викторъ Адольфовичъ, проф. Политехническаго Института въ Варшавѣ.

Величковскій, Анатолій Порфирьевичъ. Москва, Техн. Училище.

Вернадскій, Владиміръ Ивановичъ. Москва, Универ. Минер. Кабин.

Галанинъ, Валерьянъ Николаевичъ, Инспекторъ Барнаульскаго Реальнаго Училища. Барнаулъ.

Гершунъ, Александръ Львовичъ, профессоръ Артиллерійскихъ классовъ въ Кронштадтѣ (Широкая, д. 15).

Грузовъ, Николай Григорьевичъ, инженеръ-технологъ. Директоръ Промышленнаго училища. Казань.

Давыдовскій, Василій Федоровичъ. Москва, Остоженка, д. Варваринск. Общ., кв. 56.

Егоровъ, Сергѣй Григорьевичъ.

Жуковскій, Николай Егоровичъ, профессоръ Московскаго Техническаго училища. Москва. Университетъ.

Зиловъ, Петръ Алексѣевичъ, профессоръ Варшавскаго Университета. Варшава, Іерусалимская 31.

100. Капустинъ, Федоръ Яковлевичъ, профессоръ Томскаго Университета. Томскъ. Университетъ.

Кастеринъ, Николай Петровичъ, приватъ-доцентъ Московскаго Университета. Москва.

Кудрицкій, Михаилъ Петровичъ, препод. учительск. семин. въ м. Коростышевѣ, Кіевской губ., Радомысльскаго уѣзда.

Михельсонъ, Владиміръ Александровичъ, профессоръ Сельскохозяйственнаго Института. Москва.

Мышкинъ, Николай Павловичъ, профессоръ Сельскохозяйственнаго Института. Новая Александрія.

Наркевичъ-Іодко, директоръ собств. метеор. обсерват. Минской губ., почтовая станція Узда.

Преображенскій, Петръ Васильевичъ, приватъ-доцентъ Московскаго Университета. Москва, Б. Грузинская, д. Университета.

Рыбкинъ, Петръ Николаевичъ, преподаватель Артиллерійскихъ и Минныхъ Классовъ. Кронштадтъ, Минные Офицерскіе Классы.

Садовскій, Александръ Ивановичъ, профессоръ Юрьевскаго Университета. Юрьевъ.

Смирновъ, Николай Александровичъ. Кронштадтъ.

110. Спицынъ, Александръ Александровичъ, электротехникъ. Москва. Малая Знаменская, д. княг. Оболенской.

Соколовъ, Алексѣй Петровичъ, профессоръ Московскаго Университета. Москва, Мал. Никитская, д. Ананьиной.

Степановъ, Александръ Степановичъ, профессоръ Офицерскаго Миннаго класса. Кронштадтъ, уголъ Песочной и Наличной, д. Русанова, кв. 6.

Степановъ, Сергѣй Николаевичъ, г. Таганрогъ.

Умовъ, Николай Алексѣевичъ, профессоръ Московскаго Университета. Москва, Университетъ.

Усатый, Семенъ Николаевичъ, препод. Высшаго Горнаго Училища.

Хмоловскій, Александръ Ивановичъ, дир. Новгородскаго Корпуса. Новгородъ, Петербургская улица, д. Пущина.

Чеховичъ, Карлъ Андреевичъ, окружной Инспекторъ Оренбургскаго Учебнаго Округа. Оренбургъ.

Шведовъ, Ѳедоръ Никифоровичъ, профессоръ Новороссійскаго Университета. Одесса.

Шимковъ, Андрей Петровичъ, профессоръ Харьковскаго Университета. Харьковъ.

120. Щегляевъ, Владиміръ Сергѣевичъ, профессоръ Императорскаго Техническаго училища. Москва.

121. Эйхенвальдтъ, Александръ Александровичъ, профессоръ Московскаго Инженернаго Училища. Москва.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

27-го декабря 1901 года.

Соединенное засѣданіе Отдѣленія химіи и секціи химіи XI Съѣзда русскихъ естествоиспытателей и врачей.

Предсѣдательствуетъ предсѣдатель Отдѣленія Н. Н. Бекетовъ.

Открывая засѣданіе, предсѣдатель привѣтствуетъ иногороднихъ членовъ Отдѣленія и съѣхавшихся отовсюду членовъ Секціи Химіи.

Въ члены Отдѣленія предлагаются:

Іосифъ Генриховичъ Богускій, преподаватель Варшавскаго политехникума, предлагаютъ гг. А. И. Горбовъ, А. Н. Бѣляевъ, В. Я. Курбатовъ; Анатолій Лазаревичъ Гуревичъ, магистръ фармаціи, предлагаютъ гг. А. С. Гинзбергъ, В. И. Исаевъ, А. А. Волковъ; Борисъ Лаврентьевичъ Дейтеръ, подпоручикъ 32-ой Артиллерійской Бригады, предлагаютъ гг. В. А. Солонина, А. А. Солонина, А. А. Волковъ; Оскаръ Егоровичъ Луцъ, доцентъ Рижскаго политехникума и Иванъ Сергѣевичъ Телетовъ, ассистентъ Рижскаго политехникума, предлагаютъ гг. П. И. Вальденъ, М. Г. Центнершверъ, А. И. Горбовъ; Евгеній Аполлоновичъ Лучининъ, преподаватель вятскаго промышленнаго училища, предлагаютъ гг. А. М. Зайцевъ, А. А. Альбицкій, А. П. Казанскій; Илья Михайловичъ Нелюбинъ, инженеръ-технологъ, старшій химикъ Шостенскаго Порохового завода, предлагаютъ гг. К. Э. Регель, А. А. Волковъ, Б. Н. Меншуткинъ; Иванъ Вильгельмовичъ Шиндельмейзеръ, ученый аптекарь Юрьевскаго университета, предлагаютъ гг. А. С. Гинзбергъ, В. И. Исаевъ, А. А. Волковъ.

Отдѣленіе приступаетъ къ выборамъ должностныхъ лицъ, согласно новому Уставу.

Выбраны:

Предсѣдателемъ Отдѣленія на 1902-ой годъ: Н. Н. Бекетовъ.

Городскими членами Совѣта Отдѣленія: В. Н. Ипатьевъ, Д. П. Коноваловъ, Н. С. Курнаковъ, Н. А. Меншуткинъ, С. А. Пржибытекъ и В. Е. Тищенко.

Иногородними членами Совѣта Отдѣленія: Е. Е. Вагнеръ, А. М. Зайцевъ и В. В. Марковниковъ.

Членами въ Совѣтъ Р. Ф. Х. Общества отъ Отдѣленія Химіи: Ф. Ф. Бейльштейнъ и А. И. Горбовъ.

Членами Ревизіонной Комиссіи Отдѣленія: С. С. Колотовъ, П. Л. Мальчевскій и В. Р. Тизенгольтъ.

Въ Комиссію по присужденію малой премін имени А. М. Бутлерова выбраны: Д. П. Коноваловъ, М. И. Коноваловъ, Н. С. Курнаковъ, Н. А. Меншуткинъ и А. Е. Фаворскій.

Н. С. Курнаковъ читаетъ отъ лица Ревизіонной Комиссіи слѣдующій отчетъ:

«При произведенной 16 Декабря ревизіи оказалось:

А. По дѣламъ Отдѣленія:

На приходѣ . . . . 5148 р. 23 к.
Въ расходѣ . . . . 5265 р. 64 к.

Передержка покрыта временнымъ займомъ въ размѣрѣ 117 р. 41 к. изъ $^0/_0$ на капиталы премій; заемъ подлежитъ немедленному возврату изъ доходовъ Отдѣленія въ 1902 году.

В. По изданію Протоколовъ:

На приходѣ . . . . 380 р.
Въ расходѣ . . . . 433 р. 58 к.

Передержка въ 53 р. 58 к. покрыта изъ доходовъ Отдѣленія.

С. По капиталамъ премій:

а) Бутлерова малой.

На приходѣ . . . . 233 р. 75 к.
Въ расходѣ . . . . 153 р. 8 к.

Премія была присуждена М. С. Вревскому; капиталъ 4100 р. на храненіи въ Государственномъ Банкѣ, а остатокъ 80 р. 67 к., на текущемъ счету въ Международномъ Банкѣ.

б) Бутлерова большой:

На приходѣ . . . . 392 р. 71 к.
Въ расходѣ . . . . 385 р. 35 к.

Капиталъ въ 7700 р. на храненіи въ Государственномъ Банкѣ а остатокъ 7 р. 36 к. на текущемъ счету въ Междун. Банкѣ.

в) Менделѣева:

На приходѣ . . . . 753 р. $79^3/_4$ к.
Въ расходѣ . . . . 669 р. 95 к.

Капиталъ въ 11300 р на храненіи въ Государственномъ Банкѣ, а остатокъ 83 р. $84^3/_4$ к. временно израсходованъ на нужды Отдѣленія и подлежитъ возврату.

г) Зинина и Воскресенскаго.

На приходѣ . . . . 343 р. $71^1/_4$ къ
Въ расходѣ . . . . 287 р. 42 к.

Капиталъ въ 7300 р. находится на храненіи въ Государственномъ Банкѣ, а изъ остатка—33 р. $56^1/_4$ к. временно израсходованы на нужды Отдѣленія и подлежатъ возврату въ 1902 году. а 22 р. 73 к. на текущемъ счету.

Вѣрность счетовъ свидѣтельствуютъ гг. члены ревизіонной комиссіи *Д. П. Коноваловъ*, *Н. С. Курнаковъ* и *В. Е. Тищенко*.

Въ заключеніе ревизіонная комиссія считаетъ долгомъ указать, что столь малые размѣры перерасхода, уже покрытаго нынѣ (ко дню засѣданія) объясняются исключительно поддержкою, оказанною Физико-Математическимъ факультетомъ И. Спб. Университета, давшаго возможность уплатить стоимость печатанія 3 выпусковъ Журнала въ размѣрѣ 793 р. 60 к., почему и предлагаетъ Отдѣленію выразить благодарность факультету, а также и казначею Отдѣленія А. А. Волкову за образцовое веденіе отчетности».

Отдѣленіе присоединяется къ предложенію.

Въ библіотеку Отдѣленія за ноябрь и декабрь мѣсяцы поступили слѣдующія книги:

А. Бачинскій О связи между параметромъ внутренняго тренія и нѣкоторыми другими физическими постоянными.

Библіотека промышленныхъ знаній подъ редакціей Д. Менделѣева: **1**: 1, 2, 3; **2**: 1, 4; **6**: 5, 6, 7; **7**: 1; **8**: 3; **9**: 6; **13**: 5; **15**: 8, 9; **19**: 4, 5.

Б. Вейнбергъ. Нѣкоторыя свѣдѣнія о практическихъ занятіяхъ по физикѣ студентовъ-медиковъ. Одесса 1901 г.

Б. Вейнбергъ. Впечатлѣнія отъ перваго международнаго физическаго конгресса. Одесса 1900 г.

Б. Вейнбергъ. Къ вопросу о прерывности твердаго и жидкаго состояній. Одесса 1900 г.

Т. Громовъ. Первоначальныя понятія о теплотѣ съ примѣрами изъ области техники. Саратовъ 1901 г.

К. Дебу. Эфирныя масла. Полученіе, описаніе и приготовленіе. Петербургъ 1901 г.

Инвентарь библіотеки И. С.-Петербургскаго Университета 2, 3, 4, 5, 6, 7. С.-Петербурръ.

Каталогъ русскихъ книгъ библіотеки И. С.-Петербургскаго Университета. Томъ 1. Съ основанія Университета по 31 декабря 1895 г. включительно. С. Петербургъ 1897 г.

Каталогъ журналовъ по всѣмъ отраслямъ литературы на русскомъ, нѣмецкомъ, французскомъ, англійскомъ и итальянскомъ языкахъ по 1902 годъ.

К. Дебу. Парфюмерное производство. С.-Петербургъ 1901 г.

Я. Кремлянскій. Поучительные случаи отравленія мышьякомъ отъ обоевъ. С.-Петербургъ 1901 г.

Н. Курнаковъ и Н. Пушинъ. 1) О сплавахъ таллія; 2) о температурахъ плавленія сплавовъ натрія съ каліемъ. С.-Петербургъ 1901 г.

Е. Куклинъ. Руководство къ анализу чугуна, желѣза, стали и продуктовъ, употребляемыхъ при ихъ полученіи. Москва 1901 г.

А. Лидовъ. Естественныя органическія краски. С.-Петербургъ 1901 г.

Я. Михайленко. Изслѣдованія надъ упругостью пара растворовъ. 1. Объ упругости пара водныхъ растворовъ тростниковаго сахара. Кіевъ 1901 г.

Отчетъ 1-го совѣщанія уральскихъ химиковъ въ г. Екатеринбургѣ съ 22-го по 25-е марта 1901 г. Екатеринбургъ 1901 г.

Отчетъ Одесской городской химической лабораторіи съ 1 ноября 1898 г. по 31 декабря 1899 г. Одесса 1901 г.

П. Пасальскій. Объ изученіи распредѣленія магнетизма на земной поверхности. Одесса 1901 г.

В. Первенко. Мысли о теплотѣ и электричествѣ какъ о единой силѣ въ природѣ. Выпускъ 1. Всемірное тяготѣніе и движеніе планетъ какъ слѣдствіе могущества солнечной лучесферы. Кіевъ 1901 г.

В. Савинскій. Указатель русской литературы по математикѣ, чистымъ и прикладнымъ естественнымъ наукамъ за 1899 г. 2 серія 1. Кіевъ.

В. Семеновъ. Изслѣдованія въ ряду гомологовъ мезаконовой, цитраконовой и итаконовой кислотъ. Варшава 1901 г.

Списокъ періодическихъ изданій, выписываемыхъ для библіотеки И. С.-Петербургскаго Университета 1892 г.

Списокъ книгъ, пріобрѣтенныхъ библіотекою И. С.-Петербургскаго Университета въ 1901 г. С.-Петербургъ 1901 г.

Списокъ книгъ, пріобрѣтенныхъ библіотекою И. С.-Петербургскаго Университета въ 1900 г. С.-Петербургъ 1900 г.

Списокъ книгъ, пріобрѣтенныхъ библіотекою И. С.-Петербургскаго Университета въ 1899 г. С.-Петербургъ 1899 г.

Уставъ Русскаго Физико-Химическаго Общества при И. С.-Петербургскомъ Университетѣ 1901 г.

Я. Михайленко. Объ упругости пара растворовъ. 1. Методы опредѣленія упругости пара растворовъ. Кіевъ 1901 г.

Я. Михайленко. О связи между упругостью пара и плотностью. Новый методъ опредѣленія молекулярнаго вѣса по плотности растворовъ. Кіевъ 1900 г.

Ѳ. Шведовъ. Физика, какъ основа естествознанія. С.-Петербургъ 1900 г.

Ѳ. Шведовъ. Космологія конца 19-го вѣка (рѣчь, произнесенная въ общемъ собраніи 10-го Съѣзда русскихъ естествоиспытателей и врачей въ Кіевѣ, 25 августа 1898 г.).

Ѳ. Шведовъ. Дерево, какъ лѣтопись засухъ. 1892 г.

A. Batschinski. Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viscosität der flüssigen Körper von der Temperatur und von ihrer chemischen Constitution. Москва 1901.

L. Bruner und St. Tolloczko. Ueber die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper (Sond.-Abdr. Z. für Anorg. Ch. **28**. 1901).

Catologus librorum bibliothecae Universitatis Petropolitanae. Theologia. Philosophia. Iurisprudentia. Scientiae politicae et oeconomico-politicae. Philologia. Linguae orientales et occidentales, graeca et romana exceptis. Doctrina medica. Scientiae physico-mathematicae. Scientiae naturales. Historia.

Musée centennal de la classe 87 arts chimiques et pharmacie (matériel, procédés et produits). Les chimistes français du 19 siècle. Paris 1900 (отъ Д. И. Менделѣева).

Proceedings of the philosophical society of Glasgow **32**. 1900—1901.

Ryn, van. Dr. The composition of dutch butter. London. 1902.

Th. Schwédoff. Notice explicative sur le cométaire. Paris. 1878.

Th. Schwédoff. Les mouvements cycloniques. Paris. 1887.

Th. Schwédoff. Idées nouvelles sur l'origine des formes cométaires. Odessa 1887.

Th. Schwédoff. Illusions astronomiques. Odessa 1878.

Th. Schwédoff. Sur l'origine de la grêle. Odessa 1882.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) М. И. Коноваловъ. Отъ имени недавно скончавшагося Н. З. Васильева — о дѣйствіи азотнокислой мѣди на бензолъ.

Авторъ, продолжая начатое имъ въ 1894 г. изслѣдованіе дѣйствія азотномѣдной соли на углеводороды, изслѣдовалъ отношенія азотномѣдной соли къ бензолу. Реакція идетъ, хотя весьма медленно, уже при 100°. Всего выгоднѣе вести ее при 170° — 190° въ теченіе 12 — 18 часовъ. Получены при этомъ: нитробензолъ, пикриновая кислота, кислота состава $C_nH_{2n-2}O_{2n}$ и рядъ еще неизслѣдованныхъ азотистыхъ и безазотистыхъ соединеній.

Кислота $C_nH_{2n-2}O_{2n}$ плавится въ запаянныхъ капиллярахъ при 98° — 100°; легко растворяется въ водѣ, спиртѣ; трудно—въ эфирѣ; при нагрѣваніи со спиртомъ и соляной кислотой даетъ щавелевый эфиръ. Рѣзко отличается отъ щавелевой кислоты нерастворимостью въ кислотахъ мѣдной и серебряной солей, а также аммоніевой и фенилгидразинной солями. Отлична она также отъ діоксималоновой и діоксивинной кислотъ: отъ послѣдней свойствами натріевой, мѣдной и серебряной солей.

2) Отъ имени В. А. Плотникова. Авторъ описываетъ соединеніе $AlBr_3.C_2H_5Br.Br_2.CS_2$, полученное изъ комплекса $2AlBr_3.Br_4CS_2$, пропитаннаго сѣроуглеродомъ, при обработкѣ C_2H_5Br. Оно же получается, если смѣшивать растворъ $AlBr_3$ въ CS_2 съ растворомъ Br_2 въ C_2H_5Br. Формула соединенія, вѣроятно, удвоенная: $2AlBr_3.2C_2H_5Br.Br_4.2CS_2$ (т. пл. 69°—71°).

Водой разлагается по уравненію: $2(AlBr_3.C_2H_5Br.Br_2.CS_2) + H_2O = 2AlBr_3.H_2O + CBr_2 = S(C_2H_5)_2 + CS_2 + 2Br_2$; $CS_2 + 2Br_2$ легко переходитъ въ $C_2S_3Br_6$ (соединеніе Гелля и Уреха); тѣло $CBr_2(SC_2H_5)_2$—тіобромоэфиръ, плавится при 66° (съ разложеніемъ). Съ амміакомъ оно даетъ $CNH(SC_2H_5)_2$ т. п. $33^1/_2$°. Аналогичныя кристаллическія соединенія получены изъ $2AlBr_3.Br_4.CS_2$ съ бромоформомъ, а также іодомъ и бромистымъ этиломъ.

3) М. И. Коноваловъ.—О синтезѣ третичныхъ спиртовъ съ помощью магнійорганическихъ соединеній.

Необходимыми условіями для хорошихъ выходовъ при синтезѣ третичныхъ спиртовъ по Гриньяру оказались: 1) полная сухость употребляемыхъ матеріаловъ; 2) возможно низкая температура всѣхъ фазъ реакціи. Въ числѣ побочныхъ продуктовъ реакціи, кромѣ непредѣльныхъ углеводородовъ, получаются высококипящія галоидныя соединенія, а также вторичные спирты.

Получены спирты: трипропилкарбинолъ $(C_3H_7)_3COH$ (т. к. 193°—195°) и метилэтилбутилкарбинолъ $(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)COH$ (т. к. 158°—160°); съ іодгидратомъ пинена и бромистымъ ментиломъ не удалось получить магнійорганическихъ соединеній. Напротивъ, получены подобныя соединенія съ бромбензоломъ, бромтолуоломъ и бромксилоломъ; а изъ нихъ приготовлены и спирты, которые изслѣдуются.

С. Н. Реформатскій по поводу предъидущаго доклада замѣчаетъ, что замѣна цинка магніемъ, давшая столь плодотворный результатъ при синтезѣ третичныхъ спиртовъ, повидимому, не представляетъ особыхъ удобствъ во всѣхъ случаяхъ. Такъ, примѣняя магній для синтеза оксидиэтилглутаровой кислоты Яворскій и С. Н. Реформатскій получили худшіе выходы эфира; бензофенонъ, какъ при цинкѣ, такъ и при магніѣ почти не вступаетъ въ реакцію. Съ паратолуиловымъ алдегидомъ и бромизомаслянымъ эфиромъ при примѣненіи магнія Цельтнеромъ полученъ анормальный продуктъ, прекрасно кристаллизующійся съ т. пл. 138° — 139°. Анализъ его приводитъ къ формулѣ $C_{11}H_{14}O_2$. Но, такъ какъ взятыя вещества содержатъ четное число углеродныхъ атомовъ, а реакція претекаетъ при температурѣ не выше 35°, то нельзя допустить образованія тѣла съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода; поэтому вѣроятная формула будетъ $C_{22}H_{28}O_4$. Природа этого вещества еще не выяснена; составъ же отвѣчаетъ продукту сочетанія эфира толилоксипиваліновой кислоты съ толуиловымъ алдегидомъ:

$$C_{14}H_{20}O_3 + C_8H_8O = C_{22}H_{28}O_4$$

Въ настоящее время примѣненъ въ реакцію щавелевый эфиръ.

Н. Д. Зелинскій замѣтилъ, что онъ уже около года занимается изученіемъ магнійорганическихъ соединеній, при чемъ пришелъ къ выводу, что не всегда низкая температура способствуетъ теченію реакціи; есть случаи, когда (напримѣръ камфора) необходимо вести реакцію при нагрѣваніи эфирнаго раствора магнійіодметила съ кетономъ, и только тогда получаются лучшіе выходы на ожидаемый третичный спиртъ. По охлажденіи эфирнаго раствора выпадаетъ сложное соединеніе состава: $C_{10}H_{16}O.Mg <^{J}_{CH_3} .C_2H_5.O.C_2H_5$, кристаллизующееся въ прекрасно образованныхъ большихъ ромбоэдрахъ. Работа эта выполнена по порученію Н. Д. Зелинскаго студ. Александровымъ.

И. Л. Кондаковъ замѣчаетъ, что образованіе вторичныхъ спиртовъ вмѣстѣ съ третичными возможно объяснить тѣмъ, что магнійорганическія соединенія присоединяются къ непредѣльнымъ

углеводородамъ, образующимся изъ кетоновъ, и при разложеніи водой могутъ давать вторичные спирты.

Ф. М. Флавицкій замѣтилъ, что температура кипѣнія $(C_3H_7)_3.COH$ 193° — 195° совпадаетъ съ предсказываемой на основаніи соотношенія температуръ кипѣнія со строеніемъ для третичныхъ спиртовъ. Согласно уравненію сочетанія при образованіи третичныхъ спиртовъ $CH_3.OH + R.OH + R'.OH + R''.OH = 3H_2O + RR'R''COH$ съ первичными нормальными радикалами, для $3H_2O$ получается 155°,3. Отсюда для $(C_3H_7)_3,COH$ получается $3 \times 97 + 60 = 351$ безъ 155°,3, т. е. 195°,7 [1]).

А. Е. Арбузовъ замѣчаетъ, что въ 1900 году въ Казанской лабораторіи магній примѣнялся для полученія третичныхъ спиртовъ по способу А. М. Зайцева, при дѣйствіи на Mg (въ порошкѣ) смѣси ацетофенона и іодистаго аллила; при сильномъ разбавленіи смѣси безводнымъ эфиромъ, полученъ спиртъ $(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)C.OH$.

Ж. И. Іоцичъ, по поводу доклада М. И. Коновалова, говоритъ: «Легкость полученія магнійорганическихъ соединеній и обращенія съ ними заинтересовала сильно меня, а именно, нельзя ли утилизировать ее для полученія галоидопроизводныхъ спиртовъ α, β и γ. Опыты, произведенные мною пока только съ хлоралемъ, бутилхлоралемъ и магнійбромбензоломъ дали мнѣ положительные результаты— получились соотвѣтственные вторичные спирты. Работа въ этомъ направленіи продолжается».

4) М. И. Коноваловъ—О синтезѣ въ терпеновомъ ряду при помощи галоидныхъ соединеній.

Еще въ 1895-мъ году докладчикъ получилъ по Фриделю ментилбензолъ; теперь удалось приготовить изъ хлористаго пинена и бензола съ $AlCl_3$—фенилдигидропиненъ, жидкость съ т. к. 286°—291°; анализъ и мол. вѣсъ говорятъ за формулу $C_6H_5.C_{20}H_{17}$. $d_0^{20} = 0,9594$; $n_D^{20} = 1,52691$; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d_0^{20}} = 68,56$; соединеніе обладаетъ насыщеннымъ характеромъ.

Н. Д. Зелинскій замѣтилъ, что по его наблюденіямъ непредѣльные циклическіе углеводороды реагируютъ съ хлористымъ ацетиломъ въ присутствіи бромистаго алюминія, при чемъ получаются соотвѣтствующіе кетоны съ непредѣльной связью въ циклѣ. Выходы нѣсколько меньшіе сравнительно съ пергидроароматическими углеводородами.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1887*, 375 [2].

И. Л. Кондаковъ по поводу синтезовъ въ терпенномъ ряду указываетъ, что хлорангидриды кислотъ весьма легко присоединяются къ гидроароматическимъ углеводородамъ подъ вліяніемъ хлористаго цинка и въ продуктахъ реакціи получаются хлорокетоны и непредѣльные кетоны. Съ галоидными солями алюминія должны быть худшіе выходы, какъ показываютъ сравнительные опыты синтезовъ въ жирномъ, гидроароматическомъ и ароматическомъ рядахъ.

5) Г. И. Петренко.—Надборнокислый аммоній. Составъ и строеніе его выражается формулой $NH_4O - B < \overset{O}{\underset{O}{|}}$; онъ можетъ образовать соединеніе, въ которомъ аммоній замѣщается остаткомъ перекиси аммонія $NH_4O - O - B < \overset{O}{\underset{O}{|}}$. Для полученія этого соединенія взяты $B(OH)_3$, NH_3 и избытокъ 11% перекиси водорода.

Имѣя въ своемъ распоряженіи крѣпкую перекись водорода, докладчикъ воспользовался ею для полученія перекисныхъ соединеній фосфорнокислыхъ солей; получены NH_4PO_5, Na_3PO_5, Na_3PO_6.

Н. С. Курнаковъ замѣчаетъ, что соединеніе $NH_4O.O.B.O_2$ можетъ также быть аммонійнымъ производнымъ надборной кислоты, болѣе богатой кислородомъ, и имѣть формулу $NH_4.O.B.O_3$.

6) А. И. Горбовъ отъ имени Н. А. Орлова. Къ вопросу о существованіи голубого или зеленаго видоизмѣненія сѣры.

Сопоставляя различныя реакціи образованія голубыхъ или зеленыхъ растворовъ, выдѣляющихъ при обезцвѣчиваніи свободную сѣру, и разсмотрѣвъ подробнѣе реакціи и цвѣта многихъ сѣрнистыхъ соединеній, авторъ приходитъ къ заключенію, что 1) много фактовъ говоритъ въ пользу существованія особой голубой (или въ смѣси съ желтой и зеленой) модификаціи сѣры, непрочной въ свободномъ состояніи, но могущей быть фиксированной въ нѣкоторыхъ неорганическихъ, а можетъ быть и въ органическихъ соединеніяхъ; 2) это видоизмѣненіе сѣры предпочтительно образуется при неполно идущихъ реакціяхъ [такими являются реакціи Жиля—многосѣрнистаго аммонія на спиртъ, или ацетонъ (по автору) и Гейтнера—нагрѣванія сѣроводородной воды въ запаянныхъ трубкахъ] и 3) хотя о строеніи голубой модификаціи извѣстно очень мало опредѣленнаго, но какъ условія ея образованія, такъ и цвѣтъ вещества заставляютъ автора подозрѣвать озоноидный характеръ молекулы (S_3) и ожидать, что приготовленіе чистаго тѣла встрѣтитъ тѣ-же трудности, что и полученіе чистаго озона.

Е. В. Биронъ докладываетъ:

7) Отъ имени А. П. Лидова—о вѣсовомъ опредѣленіи газообразнаго азота.—Азотъ поглощается накаленной въ шариковой трубочкѣ смѣсью магнія и извести, азотистый магній разлагается водой съ примѣсью ѣдкаго кали и образовавшійся амміакъ отгоняется въ титрованную сѣрную кислоту. Избытокъ кислоты титруется и такимъ образомъ опредѣляется количества азота въ анализируемой смѣси газовъ. Для азота различнаго происхожденія авторъ получилъ этимъ методомъ числа, колеблющіяся между 90,3% и 98,4%.

8) Протоколы 95, 96 и 97-го засѣданій Отдѣленія Химіи Имп. Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Энтографіи, содержащіе сообщенія Н. Я. Демьянова, В. С. Зернова, Ф. М. Флавицкаго, В. В. Марковникова, Л. А. Чугаева и отчетъ о дѣятельности вышеуказаннаго Отдѣленія. Протоколы и отчетъ напечатаны во второмъ отдѣлѣ Журнала.

Къ вопросу объ окисленіи ментона, пулегона и β-метилгексанона.

Н. А. Сперанскаго.

β-метиладипиновая кислота получается, какъ извѣстно, окисленіемъ или соединеній жирнаго ряда или гидроароматическихъ, синтетически же она до сихъ поръ еще не получена. Артъ [1]) въ 1886 году, окисляя ментолъ марганцовокаліевой солью, получилъ кислоту $C_7H_{12}O_4$ съ точкой плавленія 86°—87,5° и назвалъ ее β-пимелиновой (нынѣ β-метиладипиновая). Какъ промежуточный продуктъ окисленія онъ выдѣлилъ оксиментиловую кислоту $C_{10}H_{18}O_3$ (2,6—диметилоктан-3-оновая кислота), которая, окисляясь далѣе, и даетъ β-метиладипиновую кислоту. Кромѣ этихъ кислотъ имъ были выдѣлены изъ продуктовъ окисленія ментола: масляная, пропіоновая, уксусная, щавелевая и угольная кислоты. Кислота $C_7H_{12}O_4$ охарактеризована имъ, какъ вещество хорошо кристаллизующееся и растворимое во всѣхъ растворителяхъ.

Черезъ шесть лѣтъ Землеръ [2]), изучая строеніе пулегона, окислялъ его марганцовокаліевой солью и получилъ кислоту $C_7H_{12}O_4$; она двуосновна, заключаетъ асимметричный атомъ углерода и при перегонкѣ не даетъ ангидрида; на основаніи этого онъ принялъ ее за β-метиладипиновую кислоту.

---

[1]) Berl. Ber. 19, 436.

[2]) Berl. Ber. 25, 3515.

Эта кислота кристалличиа, растворяется во всѣхъ растворителяхъ, плавится при 84° и перегоняется при 210°—215° при 14 мм. давленія.

Окисляя далѣе эту кислоту минеральнымъ хамелеономъ въ щелочномъ растворѣ, Землеръ [1]) получалъ лактонокислоту

$$
\begin{array}{l}
CH_3-\overset{}{C}CH_2CO_2H \\
\quad\;|\;\searrow O \\
\quad\;|\quad\quad\searrow \\
\quad CH_2-CH_2-CO
\end{array}
$$

плавящуюся при 60° — 65°.

Ментонъ, точно также, при окисленіи марганцовокаліевой солью даетъ β-метиладипиновую кислоту, какъ показали это Манассе и Рурре [2]), кислота плавится при 89,5° и перегоняется безъ разложенія.

Въ тоже самое время Байеръ [3]) окисляя ментонъ $KMnO_4$ получилъ оксиментиловую кислоту Арта:

$$
CH_3-CH\begin{cases} CH_2-CO_2H \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{cases} CO-CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}
$$

и изъ нее β-метиладипиновую.

Въ 1896 году при гидрогенизаціи пулегона Валлахомъ [4]) былъ полученъ β-метилгексанонъ, который при окисленіи минеральнымъ хамелеономъ даетъ β-метиладипиновую кислоту съ точк. плав. 69°. Въ виду такой низкой точки плавленія Валлахъ высказалъ, предположеніе, что кислота эта или нечиста или представляетъ новую модификацію β-метиладипиновой кислоты.

Изъ цитронеллаля Тиманомъ [5]) была получена также β-метиладипиновая кислота.

Является страннымъ то обстоятельство, что β-метиладипиновая кислота, полученная многими изслѣдователями и различными способами, не вездѣ тождественна. Точка плавленія ея колеблется отъ 84° и до 89°, не говоря уже о кислотѣ Валлаха, плавящейся при 69°.

Это все заставляетъ усомниться въ чистотѣ кислоты, и мнѣ кажется, что она еще неизвѣстна до сихъ поръ, какъ химически чистый индивидъ.

---

[1]) Berl. Ber. **25**, 3515.
[2]) Berl. Ber. **27**, 1820.
[3]) Berl. Ber. **27**, 1914 **29**, 26,
[4]) Lieb. Ann. **289**, 337.
[5]) Centr. Bl. *1896*, I, 1069.

β-метиладипиновую кислоту, изъ которой я добывалъ β-метилпентанонъ, я получалъ окисленіемъ пулегона минеральнымъ хамелеономъ. Гидроароматическіе кетоны, какъ то ментонъ, пулегонъ, β-метилгексанонъ, окисляясь даютъ метиладипиновую кислоту. Землеръ, Манассе и Рурре и Валлахъ указываютъ, что въ этихъ случаяхъ получается только β-кислота, между тѣмъ какъ Марковниковъ [1]) изъ β-метилгексанона, при окисленіи его азотной кислотой, получилъ α-метиладипиновую кислоту. Если метилгексанонъ при окисленіи расщепляется такимъ образомъ, что получаются и α и β кислоты, то можно было ждать, что и пулегонъ при окисленіи можетъ дать обѣ кислоты.

Имѣя въ виду такое разнообразіе въ точкахъ плавленія кислоты можно предположить, что она состоитъ изъ смѣси α и β кислотъ (α-метиладипиновая кислота плавится при 64°).

Чтобы отчасти рѣшить этотъ вопросъ мною были изслѣдованы кислоты, полученныя окисленіемъ хамелеономъ ментона, пулегона и β-метилгексанона и кромѣ того метилгексанонъ окислялся еще крѣпкой и слабой азотной кислотой.

Окисленіе пулегона было произведено, согласно указанію Землера, такъ: 100 гр. пулегона встряхивались въ продолженіе 3 часовъ съ растворомъ 220 гр. хамелеона въ 6 литрахъ воды, неокислившійся кетонъ отгонялся водянымъ паромъ, жидкость отфильтровывалась и выпаривалась, сгущенный растворъ обработывался слабой сѣрной кислотой и выдѣлившаяся кислота извлекалась эфиромъ; по отгонкѣ эфира кислота затвердѣла въ видѣ слегка темной массы. Выходъ былъ около 80% теоретическаго.

Ментонъ окислялся такимъ же образомъ, кислота, полученная изъ него, была чище и выходъ больше—около 95% теоретическаго а не 50%, какъ указываетъ Марковниковъ.

Кислота, полученная окисленіемъ β-метилгексанона по этому способу, была бураго цвѣта и сырая плавилась при 57°, послѣ же перегонки въ пустотѣ точка плавленія повысилась до 63°. Изъ нея была приготовлена мѣдная соль, которая послѣ разложенія сѣрово-дородомъ дала кислоту болѣе чистую съ т. пл. 67°.

Крѣпкая азотная кислота сильно дѣйствуетъ на метилгексанонъ; такъ, когда я смѣшалъ 2 гр. кетона съ 3 гр. крѣпкой азотной кислоты, при легкомъ нагрѣваніи все растворилось и черезъ нѣсколько времени послѣдовалъ страшный взрывъ. Тогда я сталъ окислять иначе; въ нагрѣтую на водяной банѣ крѣпкую азотную

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 305.

кислоту прибавлялъ по каплямъ кетонъ; въ этомъ случаѣ окисленіе идетъ спокойно, хотя всетаки каждая капля вызываетъ сильное вскипаніе жидкости. По окончаніи реакціи жидкость была оставлена охладиться.

На другой день выдѣлились кристаллы, которые оказались щавелевой кислотой. Жидкость была разбавлена водой и метиладипиновая кислота извлечена эфиромъ.

Послѣ очистки она плавилась при 67°.

Разбавленная азотная кислота дѣйствуетъ слабѣе; при разбавленіи 1 : 8 (одинъ объемъ крѣпкой азотной кислоты и 8 объемовъ воды) дѣйствія уже не происходитъ.

Я окислялъ слабой азотной кислотой (1 : 6); смѣсь кислоты и кетона нагрѣвалась долгое время на водяной банѣ; кетонъ очень медленно растворялся, потомъ наступало легкое вскипаніе жидкости съ выдѣленіемъ окисловъ азота. Изъ раствора кислота была извлечена эфиромъ. Послѣ очистки она плавилась при 63°.

Такимъ образомъ, во всѣхъ случаяхъ окисленія метилгексанона получилась кислота, плавящаяся выше 52°.

Кислоты, полученныя окисленіемъ всѣхъ трехъ кетоновъ (ментона, пулегона и β-метилгексанона) — были переведены, перегонкой ихъ кальціевыхъ солей, въ соотвѣтствующіе кетоны, которые конденсировались съ бензойнымъ алдегидомъ. Въ томъ случаѣ, если бы я имѣлъ смѣсь α и β кислотъ, то, переводя кислоты въ кетоны, я получилъ бы точно также смѣсь α и β метилпентаноновъ; при конденсаціи же съ бензойнымъ алдегидомъ должна получиться смѣсь монобензилиден-α-метилпентанона

$$\begin{array}{lll} CH_2-CH & \diagup CH_3 & \\ | & \diagdown & CO \\ CH_2-C & \diagup & \\ & \diagdown\!\!\diagdown CH.C_6H_5 & \end{array}$$

и дибензилиден-β-метилпентанона

$$\begin{array}{lll} & \diagup\!\!\diagup CH.C_6H_5 & \\ CH_3-CH_2-C & \diagdown & CO \\ \quad\quad\;\; | & \diagup & \\ \quad\quad\; CH_2-C & & \\ & \diagdown\!\!\diagdown CH.C_6H_5 & \end{array}$$

которую раздѣлить очень легко. Предварительно мною былъ полученъ и изслѣдованъ еще неизвѣстный монобензилиден-α-метилпентанонъ.

Полученіе его было связано съ большими трудностями, такъ какъ пришлось готовить α-метиладипиновую кислоту по способу Перкина [1]) мл. и изъ нея кетонъ. Выходъ кетона взятыхъ матеріаловъ для полученія кислоты всего 1%.

Конденсанція съ бензойнымъ алдегидомъ совершается точно также, какъ и у β-метилпентанона (Валлахъ) [2]).

Бензойнаго алдегида взято вдвое болѣе, чѣмъ требуется по теоріи, что было сдѣлано ради соблюденія одинаковыхъ условій при конденсаціи. 1 гр. α-метилпентанона и 2 гр. бензойнаго алдегида были растворены въ 6 гр. спирта. Къ охлажденному въ ледяной водѣ раствору при помѣшиваніи былъ прибавленъ этилатъ натрія.

Черезъ два часа смѣсь затвердѣла. Получившаяся бурая масса была разбавлена водой и вещество извлечено эфиромъ; чтобы удалить лишній бензойный алдегидъ, эфирный растворъ былъ налитъ въ большую плоскую чашку и оставленъ открытымъ, на нѣсколько дней. Послѣ этого вещество растворялось въ эфирѣ и промывалось содой и водой. Концентрированный эфирный растворъ при разбавленіи петролейнымъ эфиромъ выдѣляетъ бѣлыя хлопья монобензилиден-α-метилпентанона, растворъ же остается желтымъ.

Продѣлавъ эту операцію раза четыре, вещество вновь растворялось въ избыткѣ эфира, прибавлялся петролейный эфиръ, но такъ, чтобы осадка не выдѣлилось и растворъ оставлялся въ колбочкѣ для кристаллизаціи. Черезъ день выдѣляются бѣлые, длинные, шелковистые кристаллы, собранные пучками. Точка плавленія ихъ 123°—124°. Вещество очень легко растворяется въ эфирѣ, нѣсколько труднѣе въ уксусноэтиловомъ эфирѣ, отъ крѣпкой сѣрной кислоты окрашивается въ бурый цвѣтъ, между тѣмъ, какъ дибензилиден-β-метилпентанонъ въ эфирѣ растворимъ очень трудно и отъ крѣпкой сѣрной кислоты окрашивается въ кровавокрасный цвѣтъ.

Сожженіе монобензилиден-α-метилпентанона $C_{13}H_{14}O$ дало такія числа:

навѣска 0,1108 гр.; получено CO_2 0,3088 гр.; получено H_2O 0,0774 гр.

	вычислено для $C_{13}H_{14}O$	найдено
C	83,87%	83,62%
H	7,52%	7,75%.

Сырой продуктъ конденсаціи кетоновъ съ бензойнымъ алдегидомъ былъ одинъ разъ выкристаллизованъ изъ горячаго уксуснаго эфира; точка плавленія продукта во всѣхъ случаяхъ была не ниже

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **47**, 807.

[2]) Berl. Ber. **29**. 1601.

148° (чистый дибензилиден-β-метилпентанонъ плавится 149°—151°); выходъ во всѣхъ случаяхъ былъ приблизительно одинъ и тотъ же— около 80°/₀ теоретическаго. Послѣ второй кристаллизаціи изъ уксуснаго эфира точка плавленія была 150°, это уже чистый продуктъ; но ради контроля кристаллы были тщательно измельчены въ ступкѣ и промыты эфиромъ; въ растворѣ оказалось только немного дибензилиден-β-метилпентанона.

Маточные растворы, полученные отъ первоначальной и второй кристаллизаціи точно также были испытаны на содержаніе монобензилиден-α-метилпентанона. По удаленіи уксуснаго эфира остатокъ извлекался эфиромъ и осаждался петролейнымъ эфиромъ, но при этомъ ничего не выдѣлялось, что указываетъ на отсутствіе монобензилиден-α-метилпентанона.

Такимъ образомъ съ увѣренностью можно сказать, что при тѣхъ способахъ окисленія, которые были примѣнены мною, не получается α-метиладипиновой кислоты, а только одна β. Опыты Буво и Петри подтверждаютъ, что при окисленіи метилгексанона получается только β-метиладипиновая кислота.

О β метиладипиновой кислотѣ.

β-метиладипиновая кислота, полученная при окисленіи пулегона, для очистки была перегнана въ пустотѣ. Сначала перегонялась до 145° при мм. давленія бурая жидкость, которую я въ настоящее время изслѣдую; потомъ перегонъ дѣлается свѣтлымъ и до 200° при 11 мм. давленія перегоняется слегка желтоватая маслянистая жидкость. Манометръ въ это время сильно колеблется.

Эта жидкость, будучи поставлена въ эксикаторъ съ сѣрной кислотою, не измѣняется со временемъ, но оставленная на воздухѣ открытой мало по малу закристаллизовывается. Это свойство ея кристаллизоваться на воздухѣ можно объяснить тѣмъ, что она притягиваетъ влагу изъ воздуха и переходитъ въ β-метиладипиновую кислоту. Если въ пробирку съ этой жидкостью прибавить каплю воды, то масса разогрѣвается и черезъ нѣсколько времени затвердѣваетъ. Это заставляетъ предположить въ ней ангидридъ β-метиладипиновой кислоты.

Чтобы доказать это, я взялъ 1 гр. этой жидкости, растворилъ въ сухомъ эфирѣ и прибавилъ теоретическое количество анилина (0,65 гр.).

Колбочка съ растворомъ нагрѣвалась на водяной банѣ такъ, чтобъ эфиръ все время кипѣлъ. Часа черезъ два на днѣ образовались кристаллы, которые плавились при 120°.

Анализъ полученной анилидокислоты $C_{13}H_{17}O_3N$ далъ согласныя числа:

Навѣска 0,1188 гр.; получено CO_2 0,2884 гр.; получено H_2O 0,0792 гр.

	Вычислено для $C_{13}H_{17}O_3N$	получено
C	66,38%	66,21%
H	7,23%	7,41%

Нѣтъ сомнѣнія, что это ангидридъ β-метиладипиновой кислоты. Отъ 200° до 212° при 11 мм. давленія перегоняется метиладипиновая кислота, при охлажденіи она застываетъ въ слегка маслянистую жидкость, точка плавленія ея 88°, въ сухомъ бензолѣ на холоду она хотя трудно, но растворяется вся; при прибавленіи петролейнаго эфира застываетъ въ желатинообразную массу.

Чтобы очистить, я растиралъ ее въ ступкѣ съ такимъ количествомъ сухаго холоднаго бензола, чтобы получилась жидкая кашица, и отсасывалъ жидкость. Промывши ее на фильтрѣ, я ее вновь сплавлялъ, растиралъ въ ступкѣ съ бензоломъ и т. д. раза четыре. Фильтратъ былъ окрашенъ въ слабо желтый цвѣтъ. Кислота, полученная такимъ образомъ, была чистаго бѣлаго цвѣта: будучи расплавлена, кристаллизуется въ большихъ кристаллахъ, она суха на ощупь, совершенно не гигроскопична, плавится при 91°; $[\alpha]_D = +$ 8°38; въ сухомъ холодномъ бензолѣ не растворяется; при нагрѣваніи растворяется, но потомъ при охлажденіи застываетъ въ желатинообразную прозрачную массу. Это застываніе происходитъ даже тогда, когда кислоты въ растворѣ не болѣе 0,5%. Послѣ перегонки въ пустотѣ она становится маслянистою и плавится при 89°, что указываетъ на ея разложеніе.

β-метиладипиновая кислота, полученная изъ ментона при окисленіи его перманганатомъ, имѣетъ эти же самыя свойства.

Изъ фильтрата, полученнаго при промывкѣ кислоты, бензолъ былъ выпаренъ и остатокъ вновь промытъ бензоломъ и т. д.; выдѣливъ такимъ образомъ всю не растворяющуюся въ бензолѣ кислоту, въ остаткѣ получается кислота иныхъ свойствъ, чѣмъ только что описанная; она плавится при 84°, въ холодномъ бензолѣ растворяется, $[\alpha]_D = +$ 9°48; изъ нея былъ полученъ кетонъ, который при конденсаціи съ бензойнымъ алдегидомъ даетъ дибензилиден-β-метилпентанонъ съ точкой плавленія 150°. Обозначая, ради краткости, первую кислоту *a*, а вторую *b*, можно предположить, что *b* модификація есть смѣсь *a* модификаціи съ ея ангидридомъ; но это не подтвердилось.

Я растворялъ кислоту въ ѣдкомъ натрѣ и изъ полученной натріевой соли выдѣляется кислота тѣхъ же самыхъ свойствъ, что и раньше.

Работа съ β-метиладипиновой кислотой продолжается.

Конденсація бромоуксуснаго эфира съ пентанономъ и β-метилпентанономъ.

Н. А. Сперанскаго.

Въ 1876 г. А. и М. Зайцевы [1]) предложили способъ полученія третичныхъ спиртовъ, состоящій въ томъ, что на смѣсь іодгидрина спирта съ кетономъ дѣйствуютъ металлическимъ цинкомъ, затѣмъ разлагаютъ получившееся цинкоорганическое соединеніе водой. Такимъ образомъ ими былъ полученъ диметилаллилкарбинолъ $(CH_3)_2C(OH)C_3H_5$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle CO + C_3H_5J + Zn = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}OZnJ\\C_3H_5\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}OZnJ\\C_3H_5\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}OH\\C_3H_5\end{matrix} + Zn(OH)_2 + HJ$$

Этотъ же самый синтезъ Реформатскій [2]) примѣнилъ для полученія оксикислотъ. При дѣйствіи цинка на смѣсь ацетона и эфира іодоуксусной кислоты и послѣдующей обработкѣ водой имъ была получена диметилэтиленмолочная кислота $(CH_3)_2 . C(OH) . CH_2 . CO_2H$. Далѣе Барбье и Буво [3]) взяли для синтеза болѣе сложный кетонъ, метилгептенонъ—и при конденсаціи съ іодоуксуснымъ эфиромъ получили оксигидрогераніевую кислоту, которая, теряя частицу воды, переходитъ въ гераніевую. Тиманъ улучшилъ этотъ способъ замѣнивъ іодоуксусную кислоту болѣе удобной для манипулированія бромоуксусной. Реакція, столь легко идущая у кетоновъ съ открытыми цѣпями, съ неменьшимъ успѣхомъ можетъ быть примѣнима и для циклическихъ, какъ показали это опыты Брауна и Валлаха [4]).

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1876* 363.
[2]) Ж. Р. Х. О. *1887*, 297.
[3]) Berl. Ber. 29. R. 222.
[4]) Lieb. Ann. 314. 147.

Для моихъ опытовъ служили пентанонъ и β-метилпентанонъ, первый я имѣлъ готовый, между тѣмъ какъ второй получалъ самъ. Полученіе β-метилпентанона не представляетъ большихъ трудностей; онъ былъ полученъ при перегонкѣ кальціевой соли β-метиладипиновой кислоты, добытой въ свою очередь изъ пулегона при окисленіи его марганцовокаліевой солью.

Конденсація пентанона и бромоуксуснаго эфира.

Реакція конденсаціи пентанона съ бромоуксуснымъ эфиромъ идетъ очень легко. Я поступалъ слѣдующимъ образомъ. Въ литровой колбѣ смѣшивалось 20 гр. кетона съ бромоуксуснымъ этиловымъ эфиромъ. Для реакціи я бралъ теоретическое количество бромоуксуснаго эфира 40 гр., но лучше брать его нѣсколько больше для того, чтобы кетонъ могъ весь прореагировать.

Но, несмотря на это, все таки онъ остается, хотя очень мало, и повидимому реакція не идетъ до конца, а имѣетъ нѣкоторый предѣлъ. Цинкъ, необходимый для реакціи, въ количествѣ 16 гр. былъ взятъ въ видѣ очень тонкихъ стружекъ. Въ видѣ опыта одинъ разъ была взята цинковая пыль, реакція шла точно также какъ и со стружками, но выходъ оксиэфира былъ меньше, а продуктовъ конденсаціи, кипящихъ выше оксиэфира, было больше.

Въ колбу со смѣсью прибавлялся цинкъ не болѣе двухъ гр. за разъ, она затыкалась пробкой съ вертикальной трубкой и для начала реакціи слегка подогрѣвалась.

Когда жидкость начала слегка кипѣть, нагрѣваніе прекращалось, реакція продолжалась уже сама собой до самаго конца. Какъ только цинкъ былъ израсходованъ, я прибавлялъ его еще грамма два, но не больше, иначе реакція идетъ слишкомъ бурно и выходъ уменьшается. Чтобы имѣть хорошій выходъ, надо не давать жидкости сильно разогрѣваться и постоянно ее перемѣшивать, встряхивая сильно колбу. Когда всѣ 16 гр. цинка израсходованы, жидкости даютъ охладиться, прибавляютъ воды и все перемѣшиваютъ. Вся масса въ колбѣ затвердѣваетъ. Отъ прибавленія слабой сѣрной кислоты весь цинкъ переходитъ въ растворъ и на поверхность всплываетъ маслянистый слой, который былъ извлеченъ эфиромъ; эфирный растворъ хорошо промытъ водой, содой, послѣ чего опять водой и высушенъ хлористымъ кальціемъ. Послѣ отгонки эфира жидкость была фракціонирована въ пустотѣ. Изъ 50 гр. кетона получается около 10 гр. жидкости, кипящей ниже 100° при 11 мм. дав-

ленія. Въ этой фракціи заключаются непрореагировавшіе кетонъ и бромоуксусный эфиръ. Главная фракція кипитъ при 105°—107° при томъ же давленіи, ее получается около 30 гр.; остатокъ кипитъ высоко и не имѣетъ опредѣленной точки кипѣнія. Анализъ главной фракціи мнѣ не удавался; несмотря на многократную фракціонировку, углерода получалось всегда больше; это зависитъ отъ того, что въ оксиэфирѣ всегда есть кетонъ, который я обнаружилъ, взболтавъ оксиэфиръ съ семикарбазидомъ и получивъ хлопья семикарбазона; кромѣ того есть еще какія-то вещества. Этиловый эфиръ пентанолуксусной кислоты представляетъ маслянистую жидкость, окрашенную въ слабый зеленоватожелтый цвѣтъ и обладающую пріятнымъ запахомъ.

Реакція здѣсь идетъ также, какъ и въ кетонахъ съ открытыми цѣпями, т. е. одна связь въ карбонильный группѣ между углеродомъ и кислородомъ нарушается и освободившіяся сродства насыщаются остатками — ZnBr и — $CH_2CO_2C_2H_5$

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle CO + Zn + CH_2BrCO_2C_2H_5 = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OZnBr \\ \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

Образованіе оксиэфира изъ этого вещества идетъ обычнымъ порядкомъ:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OZnBr \\ \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O =$$

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} + Zn(OH)_2 + HBr$$

Полученіе эфира циклопентаметиленметилиденкарбоновой кислоты.

Оксиэфиръ (эфиръ пентанолуксусной к.) подъ дѣйствіемъ водуотнимающихъ веществъ теряетъ частицу воды и переходитъ въ эфиръ непредѣльной кислоты. Лучшіе результаты получаются, если взять для отнятія воды кислую сѣрнокаліевую соль.

Было взято 20 гр. оксиэфира и смѣшано въ маленькой колбочкѣ съ 40 гр. кислой сѣрнокаліевой соли. Колбочка нагрѣвалась въ параффиновой банѣ до 130° часа два. По охлажденіи была прилита вода для растворенія соли, и всплывшій слой извлеченъ эфиромъ и высушенъ хлористымъ кальціемъ. Непредѣльный эфиръ кипитъ при 82°—84° при 11 мм. давленія.

Онъ представляетъ безцвѣтную маслянистую жиркость съ пріятнымъ запахомъ. Изъ 20 гр. оксиэфира получилось только 12 гр. непредѣльнаго эфира.

Вода можетъ выдѣлиться здѣсь двояко, или въ ядрѣ, тогда получится вещество состава

$$\begin{array}{l} CH_2-CH \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!\!> C-CH_2CO_2C_2H_5$$

или въ боковой цѣпи $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!\!> C=CH.\ CO_2C_2H_5$

но во первыхъ по аналогіи съ суберономъ и β-метилпентанономъ, гдѣ связь безъ сомнѣнія лежитъ въ боковой цѣпи, а во вторыхъ при окисленіи непредѣльной кислоты

$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!\!> C=CH.\ CO_2H$, что будетъ описано далѣе, получается обратно пентанонъ, можно заключить, что двойная связь находится въ боковой цѣпи.

Омыленіе эфира. 20 гр. непредѣльнаго эфира было смѣшано съ 7,3 гр. ѣдкаго кали, растворенна го въ 60 гр. метиловаго спирта и нагрѣвалось съ обратнопоставленнымъ холодильникомъ на водяной банѣ часа $1^1/_2$; въ это время реакція разложенія бываетъ окончена. Спиртъ былъ отогнанъ и остатокъ растворенъ въ водѣ.

Изъ воднаго раствора соли эфиръ извлекъ какое то вещество кетоннаго характера, вещество это имѣетъ запахъ кетона и даетъ съ семикарбазидомъ реакцію на кетонъ.

Растворъ каліевой соли былъ подкисленъ слабой сѣрной кислотой, и всплывшій слой кислоты снятъ эфиромъ, эфирный растворъ промытъ хорошо водой и высушенъ хлористымъ кальціемъ.

Послѣ удаленія эфира кислота перегонялась въ пустотѣ. Она кипитъ при 122° подъ давленіемъ 11 мм. При обыкновенномъ давленіи кипитъ съ разложеніемъ, выдѣляя угольную кислоту, при чемъ получающійся углеводородъ имѣетъ запахъ нафтеновъ. Кислота плавится при 49°—50°, имѣетъ запахъ жирныхъ кислотъ и растворяется во всѣхъ растворителяхъ, кромѣ воды.

Анализъ непредѣльной кислоты $C_7H_{10}O_2$:

Взято вещества 0,1329 гр.; получилось CO_2 0,3209 гр.; получилось H_2O 0,0960 гр.

C	вычислено	66,66%	получено	66,60%
H	»	7,93%	»	8,03%

Серебряная соль. 0,2 гр. кислоты было растворено въ сухомъ эфирѣ и въ этотъ растворъ пропускался сухой амміакъ. Аммоніевая соль выпала въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка. Она была отфильтрована и растворена въ водѣ; прибавляя къ ея раствору растворъ ляписа, выпадаетъ серебряная соль въ видѣ бѣлаго осадка.

Соль была хорошо промыта водой, спиртомъ и эфиромъ. Она представляетъ бѣлый порошокъ, нерастворимый ни въ водѣ, ни въ спиртѣ; на свѣтѣ она довольно постоянна.

Анализъ серебряной соли $C_7H_9O_2Ag$:

Взято вещества 0,0670 гр.; получено Ag 0,0310 гр.

Серебра вычислено 46,35% получено 46,27%

Бромпентаметиленбромоуксусная кислота.

Для полученія бромида кислоты 0,3 гр. ее было растворено въ 2 куб. сант. крѣпкой уксусной кислоты; необходимое количество брома, 0,4 гр. (разсчитывая на одну этиленную связь) было точно также растворено въ 1 куб. сант. уксусной кислоты и прибавлено по каплямъ при охлажденіи къ первому раствору. Когда все количество брома было израсходовано (жидкость представлялась слабо окрашенной бромомъ), растворъ былъ сильно разбавленъ водой и выдѣлившіяся капли бромида были отдѣлены, а бромидъ, оставшійся въ растворѣ, былъ извлеченъ эфиромъ. Весь бромидъ былъ соединенъ вмѣстѣ и эфирный растворъ для удаленія уксусной кислоты былъ нѣсколько разъ промытъ водой. При испареніи эфира бромидъ выкристаллизовался. Послѣ многократной перекристаллизаціи изъ разбавленнаго метиловаго спирта онъ представлялъ сильно блестящіе кристаллы съ точкой плавленія 88°.

Опредѣленіе брома дало слѣдующіе результаты:

Взято вещества 0,1244 гр.; получено AgBr 0,1632 гр.

Слѣдуетъ брома по теоріи для $C_7H_{10}Br_2O_2$ 55,94%, получено 55,82%.

Изъ кислоты былъ приготовленъ амидъ.—0,5 гр. непредѣльной кислоты были смѣшаны съ 0,37 гр. трехлористаго фосфора. Колбочка слегка нагрѣвалась на водяной банѣ до прекращенія выдѣленія хлористаго водорода.

По охлажденіи колбочки хлорангидридъ кислоты былъ извлеченъ сухимъ эфиромъ и въ растворъ пропускался сухой амміакъ. Жидкость была отфильтрована и послѣ испаренія эфира остались кристаллы амида

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad\; >C=CH.CONH_2 \\ CH_2-CH_2\diagup \end{array}$$

Промывая холодной водой остатокъ на фильтрѣ, растворяются аммоніевыя соли и амидъ остается на фильтрѣ.

Амидъ хорошо кристаллизуется изъ разбавленнаго спирта въ видѣ прозрачныхъ пластинокъ. Онъ плавится при 144°. Выходъ теоретическій.

Анализъ его далъ такія числа:

Навѣска 0,1001 гр.; получено CO_2 0,2460 гр.; получено H_2O 0,0887 гр.

	Вычислено для $C_7H_{11}ON$	получено
C	67,20%	67,03%
H	8,80%	8,95%.

Кислота, какъ соединеніе непредѣльное, распадается при окисленіи по мѣсту двойной связи. Для окисленія я взялъ 1 гр. кислоты, растворилъ въ уксусной кислотѣ и прибавилъ туда 3,1 гр. хромовой кислоты. Жидкость кипятилась въ колбочкѣ въ продолженіе двухъ часовъ; когда она сдѣлалась совершенно зеленой, я отгонялъ водянымъ паромъ по возможности все, что только можно было отогнать.

Перегонъ пахнулъ уксусной кислотой и пентанономъ. При встряхиваніи съ семикарбазидомъ выпали хлопья семикарбазона, но въ такомъ маломъ количествѣ, что нельзя было перекристаллизовать, чтобы получить вполнѣ чистый продуктъ.

О конденсаціи β-метилпентанона съ бромоуксуснымъ эфиромъ.

Кетонъ былъ полученъ изъ чистой β-метиладипиновой кислоты, полученіе которой уже было мною описано. 100 гр. кислоты растворялось въ большой колбѣ въ возможно маломъ количествѣ горячей воды (около 200 гр.) и туда прибавлялся мѣлъ 80 гр.; колба нагрѣвалась на водяной банѣ около 3-хъ часовъ, послѣ чего растворъ профильтровывался и выпаривался до-суха. Сухая измельченная соль смѣшивалась съ порошкомъ сухой натристой извести (на 100 гр. кислоты 200 гр. натристой извести) и перегонялась порціями въ 40 гр. въ мѣдной ретортѣ. Изъ перегона кетонъ былъ извлеченъ эфиромъ, высушенъ хлористымъ кальціемъ и перегнанъ съ дефлегматоромъ.

Въ дѣло употреблялась часть, кипящая при 142°—144°.

Реакція конденсированія ведется при тѣхъ же самыхъ условіяхъ, какъ и у пентанона. Выходъ здѣсь получается нѣсколько лучше, что вѣроятно зависитъ отъ меньшей способности кетона конденси-

роваться самъ съ собой. Механизмъ реакціи здѣсь тотъ же самый и получающійся эфиръ β-метилпентанолуксусной кислоты

$$CH_3.CH-CH_2 \diagdown \atop | \quad\quad\quad C(OH)(CH_2CO_2C_2H_5) \atop CH_2-CH_2 \diagup$$

есть гомологъ предыдущаго.

Онъ кипитъ при 113°—115° при 11 мм. давленія, представляетъ жидкость, слегка окрашенную въ желтоватозеленый цвѣтъ, обладаетъ пріятнымъ запахомъ. Анализъ этого оксиэфира не удается точно также.

Соотвѣтствующій метиловый оксиэфиръ кипитъ 85°—90° при 20 мм. давленія.

При нагрѣваніи оксиэфира съ кислой сѣрнокаліевой солью выдѣляется вода и получается непредѣльный эфиръ.

Здѣсь образованіе двойной связи можетъ происходить, во-первыхъ, въ ядрѣ, а во-вторыхъ, въ боковой цѣпи.

Въ первомъ случаѣ могутъ получиться два вещества

или $CH_3-CH-CH=C(-CH_2-CH_2-)-CH_2CO_2C_2H_5$ (кольцо: $CH_3-CH-CH$, CH_2-CH_2; $>C-CH_2CO_2C_2H_5$) или

$CH_3-CH-CH_2$, CH_2-CH; $>C-CH_2CO_2C_2H_5$ (двойная связь между C и CH кольца)

во второмъ же случаѣ только одно

$CH_3-CH-CH_2$, CH_2-CH_2; $>C=CHCO_2C_2H_5$.

Вопросъ о томъ, гдѣ лежитъ двойная связь, будетъ разсмотрѣнъ позднѣе.

Полученный непредѣльный эфиръ кипитъ при 90° — 92° при 11 мм. давленія; онъ представляетъ безцвѣтную маслообразную жидкость.

Анализъ его далъ такіе результаты:

Взято вещества 0,1477 гр.; получено CO_2 0,3856 гр.; получено H_2O 0,1278 гр.

	Вычислено для $C_{10}H_{16}O_2$	получено
C	71,43%	71,21%
H	9,52%	9,61%.

При обмыливаніи эфира получается непредѣльная кислота β-метилпентаметиленметилиденкарбоновая $C_8H_{12}O_2$. Она—жидка (между тѣмъ, какъ первый членъ кислотъ этого ряда кристалличенъ),

кипитъ при 128° при 11 мм. давленія, не разлагаясь, при обыкновенномъ же давленіи кипитъ около 240° съ разложеніемъ, причемъ получается углеводородъ. Она имѣетъ запахъ жирныхъ кислотъ.

Опредѣленіе углерода и водорода при сожженіи:

Взято вещества 0,1326 гр.; получено CO_2 0,3346 гр.; получено H_2O 0,1046 гр.

	Вычислено для $C_8H_{12}O_2$	найдено
C	68,57%	68,77%
H	8,57%	8,69%.

Серебряная соль, полученная, какъ описано раньше, представляетъ бѣлый порошокъ, на свѣтѣ медленно темнѣетъ.

Опредѣленіе C и H въ серебряной соли:

Взято для анализа 0,1588 гр.; получено CO_2 0,2281 гр.; получено H_2O 0,0616 гр.

	Вычислено для $C_8H_{11}O_2Ag$	получено
C	38,87%	39,10%
H	4,05%	4,30%.

Опредѣленіе Ag:

Навѣска 0,1725 гр.; получено Ag 0,0751 гр.

	Вычислено для $C_8H_{11}O_2Ag$	получено
Ag	43,72%	43,59%.

α-метилен-γ-метилпентанафтенъ.

3 гр. аммоніевой соли непредѣльной кислоты нагрѣвались въ запаянной трубкѣ около 4 часовъ до 230°; для увеличенія давленія въ трубку было положено еще 0,5 гр. углеаммоніевой соли. По охлажденіи трубка была вскрыта, въ ней было небольшое давленіе; содержимое восьми такихъ трубокъ было перемѣщено въ колбу и углеводородъ отогнанъ водянымъ паромъ, слой его былъ снятъ, высушенъ сначала плавленнымъ поташемъ, а потомъ металлическимъ натріемъ; получилось углеводорода около семи гр. Чистый углеводородъ кипитъ при 96°—97° при обыкновенномъ давленіи, обладаетъ характернымъ запахомъ нафтеновъ.

Удѣльный вѣсъ при 16°=0,7750, R^2=48°,4.

Анализъ его далъ такія числа:

Навѣска 0,1630 гр.; получилось CO_2 0,5214 гр.; получилось H_2O 0,1833 гр.

	Вычислено для C_7H_{12}	получено
C	87,50%	87,23%
H	12,50%	12,50%
	100,00	99,73

При полученіи углеводорода, какъ побочный продуктъ, получается амидъ кислоты (около 1,5 гр.) и даже нитрилъ, который легко узнать по характерному запаху.

Углеводородъ имѣетъ этиленную связь и поэтому легко окисляется марганцовокаліевой солью. Было окислено 2,2 гр. углеводорода однопроцентнымъ растворомъ минеральнаго хамелеона (4,8 гр. соли въ 480 гр. воды). Продуктъ окисленія былъ отогнанъ водянымъ паромъ, перегонъ имѣлъ характерный запахъ β-метилпентанона; изъ него при встряхиваніи съ растворомъ семикарбазида выпали хлопья семикарбазона. Семикарбазонъ былъ перекристаллизованъ изъ спирта и имѣлъ точку плавл. 183°, какую имѣетъ семикарбазонъ β-метилпентанона.

Полученіе обратно кетона рѣшаетъ вопросъ относительно нахожденія двойной связи. Если бы двойная связь была въ ядрѣ, то при окисленіи долженъ произойти разрывъ кольца и вмѣсто β-метилпентанона получилась бы или кетонокислота или двуосновная кислота. Принимая же существованіе двойной связи въ углеводо-

родѣ $\begin{matrix} CH_3CH-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle C{=}CH_2$ въ боковой цѣпи при окисленіи долженъ получиться или кетонъ или продукты его окисленія; опытъ, какъ мы только-что видѣли, вполнѣ подтверждаетъ послѣднее.

Изъ β-метилпентаметиленметилиденкарбоновой кислоты получается амидъ по способу, описанному ранѣе. Онъ представляетъ пластинки, плавящіяся при 126°, на воздухѣ со временемъ желтѣетъ.

Анализъ его далъ такія числа ($C_8H_{11}ONH_2$):

Навѣска 0,1064 гр.; получилось CO_2 0,2697 гр.; получилось H_2O 0,0880 гр.

	Вычислено для $C_8H_{11}ONH_2$	получено
C	69,06%	69,12%
H	9,35%	9,19%.

Осторожно сплавляя амидъ кислоты съ фосфорнымъ ангидридомъ, я получилъ нитрилъ $\begin{matrix} CH_3CH-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle C=CH-CN$, который представляетъ жидкость, кипящую при 208°—210° при обыкновенномъ давленіи и обладающую своеобразнымъ нитрильнымъ запахомъ.

Опредѣленіе углерода и водорода дало такіе числа:

Взято вещества 0,1230 гр.; получено CO_2 0,3566 гр.; получено H_2O 0,1020 гр.

	Вычислено для $C_8H_{11}N$	получено
C	79,33%	79,09%
H	9,09%	9,21%.

Этотъ нитрилъ при возстановленіи металлическимъ натріемъ въ спиртовомъ растворѣ переходитъ въ предѣльный аминъ

$$\begin{matrix} CH_3CH - CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH.CH_2CH_2NH_2,$$

щавелевокислая соль котораго $C_{18}H_{36}N_2O_4$ была проанализирована.

Взято вещества для анализа 0,1203 гр.; получено CO_2 0,2762 гр.; получено H_2O 0,1141 гр.

Вычислено для	$C_{18}H_{36}N_2O_4$	получено
C	62,79%	62,63%
H	10,46%	10,54%.

При дѣйствіи азотистой кислоты на аминъ получился алкоголь

$$\begin{matrix} CH_3 - CH - CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH - CH_2CH_2(OH).$$

Онъ кипитъ при 180°.

Эти работы были сдѣланы мною въ Геттингенѣ, въ лабораторіи профессора Валлаха, цѣнными совѣтами котораго я постоянно пользовался, за что считаю долгомъ выразить ему мою глубокую благодарность.

Изъ химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института Императора Александра II.

9. Синтезъ спиртовъ третичныхъ съ помощью магній-органическихъ соединеній (по Гриньяру) [1].

М. И. Коновалова.

Для изслѣдованія отношенія спиртовъ къ азотной кислотѣ [2]) мнѣ нуженъ былъ рядъ спиртовъ различнаго строенія, преимущественно— третичныхъ. Мы воспользовались для приготовленія ихъ методомъ, который въ широкихъ предѣлахъ разработанъ Гриньяромъ [3]), синтезируя третичные спирты помощью магній-органическихъ соедине-

---

1) Сообщено въ октябрѣ 1901 г. въ Кіевск. Общ. Естествоиспыт.

2) Ж. Р. Х. О. **33** (*1901*), 48 (1).

3) C. R. **130**, 1322; **132**, 336, 558, 683, 835, 1182.

ній съ кетонами. За Гриньяромъ слѣдуетъ рядъ химиковъ [1]), съ успѣхомъ примѣнившихъ для различныхъ спиртовъ различныя магній-органическія соединенія; но мнѣ не пришлось встрѣтить подробнаго наставленія, какъ производить на практикѣ синтезъ третичныхъ спиртовъ изъ кетоновъ съ магній-органическими соединеніями. Частью поэтому, частью потому, что нѣкоторые изъ приготовленныхъ мною спиртовъ доселѣ не были никѣмъ описаны, я считаю не лишнимъ опубликовать свои данныя.

Для возможно лучшихъ выходовъ третичныхъ спиртовъ особенно важны два условія.

1) Всѣ матеріалы (кетонъ, галоидный радикалъ, эфиръ и магній) должны быть совершенно сухими.

2) Всѣ три фазы реакціи должны происходить при возможно низкой температурѣ. Удобно всѣ три фазы реакціи производить одна за другой въ одномъ и томъ же сосудѣ—въ объемистой колбѣ.

Въ эту колбу вставляется воронка съ краномъ и обратный холодильникъ. Сама колба помѣщается въ холодную воду.

Въ колбу накладывается магній (атомъ) въ видѣ проволоки или ленты, обливается эфиромъ (объема 4—6 противъ галоиднаго радикала). Черезъ воронку по каплямъ вводится галоидный радикалъ (молекула). Иногда реакція начинается не сразу, тогда полезно колбу вынуть изъ воды и держать при комнатной температурѣ (иногда полезно осторожно подогрѣвать и даже прибавить кристалликъ іода), пока не начнется реакція, что замѣчается легко: магній чернѣетъ и проволока или лента магнія разсыпается. Когда началась реакція, нужно опять охлаждать колбу водой. Когда весь почти магній вступитъ въ реакцію по уравненію $Mg + RJ + (C_2H_5)_2O = Mg\langle{}^{R}_{J} . (C_2H_5)_2O$, полученное комплексное соединеніе или останется въ эфирномъ растворѣ, или выдѣлится въ твердомъ видѣ. Къ нему тотчасъ же прибавляется по каплямъ и при охлажденіи кетонъ (молекула). Когда весь кетонъ введенъ, полезно смѣси постоять отъ 1—2 часовъ; совершается реакція по уравненію:

$$Mg\langle{}^{R}_{J} . (C_2H_5)_2O + {}^{R'}_{R^2}\rangle CO = {}^{R}_{R^2}{}^{\diagdown}_{\diagup} R'{-}C{-}OMgJ . (C_2H_5)_2O$$

Продуктъ реакціи также можетъ или остаться въ эфирномъ растворѣ или выдѣлиться въ твердомъ видѣ.

---

[1]) Блезъ, Бегаль, Массонъ, Муре, Зелинскій (Berl. Ber. 34 (*1901*), 2877).

Теперь, чрезъ ту же воронку, при постоянномъ взбалтываніи и охлажденіи, приливается избытокъ холодной (лучше ледяной) воды. Воду полезно слегка подкислить слабой сѣрной кислотой. Когда совершенно прекратится разогрѣваніе, продуктъ реакціи выливается въ дѣлительную воронку, водный слой спускается вонъ, а эфирный—сушится безводнымъ сѣрнокислымъ натріемъ.

Эфиръ затѣмъ отгоняется на водяной банѣ, спиртъ для большей увѣренности сушится еще окисью барія и фракціонируется.

Выходы при нормальномъ ходѣ реакціи колеблются отъ 30% до 80%.

Побочными продуктами при этой реакціи получаются непредѣльные углеводороды, продукты ихъ уплотненія, галоидныя соединенія съ болѣе высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ, чѣмъ переходныя.

Въ двухъ случаяхъ я наблюдалъ образованіе вторичнаго спирта, соотвѣтствующаго взятому въ реакцію кетону. На образованіе при реакціи магній-органическихъ соединеній съ кетонами вторичныхъ спиртовъ я не нашелъ указаній у Гриньяра и у другихъ изслѣдователей.

Между приготовленными въ моей лабораторіи по способу Гриньяра третичными спиртами два—ни кѣмъ не описаны и одинъ только что опубликованъ Гриньяромъ [1]).

Послѣдній спиртъ, диметилизоамилкарбинолъ $\frac{(CH_3)_2}{(CH_3)_2CHCH_2CH_2}\!\!>\!COH$ обладаетъ такими физическими свойствами:

	По Гриньяру	Мои наблюденія
Температура кипѣнія. . . .	150°—153°(756^мм^)	ок. 155°(745^мм^)
Удѣльный вѣсъ.	$0{,}8203\left(\frac{0}{4}\right)$ и $0{,}8115\left(\frac{11{,}4}{11}\right)$	$0{,}8228\left(\frac{20}{0}\right)$
Коэффиціентъ преломленія. .	$1{,}142428\left(n_D^{11{,}4}\right)$	$1{,}42085\left(n_D^{20}\right)$
Молекулярное преломленіе . .	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d_0^{20}}$	40,89
Вычисляется	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d_0^{20}}$ для $C_8H_{17}OH$	40,447

Получены нами новые спирты метилэтилбутилкарбинолъ и трипропилкарбинолъ.

Метилэтилбутилкарбинолъ $\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3CH_2\!-\!\!>COH\\ CH_3CH_2CH_2CH_2\diagup\end{matrix}$ мы синтезировали изъ метилбутилкетона и іодистаго этила съ магніемъ. Спиртъ тщательно сушился и нѣсколько разъ фракціонировался.

---

[1]) Ch. Centralblatt, *1901*, II, 622.

Анализъ:

I. Взято вещества 0,1366 гр.; получено CO_2 0,3692 гр.; H_2O 0,1719 гр.
II. Взято вещества 0,1814 гр.; получ. CO_2 0,4898 гр.; H_2O 0,2241 гр.

	Найдено I	Найдено II	Требуется для $C_8H_{17}OH$
C_{12} =	73,71%	73,63%	73,84%
H_1 =	13,9 %	13,72%	13,84%

Этотъ спиртъ — безцвѣтная жидкость съ обычнымъ запахомъ третичныхъ спиртовъ, въ снѣгу съ солью не кристаллизуется, перегоняется безъ разложенія, въ водѣ растворяется очень мало, самъ поглощаетъ воду. Температура кипѣнія его при 745 мм. 158°—160°; удѣльный вѣсъ $d_0^{19} = 0,8273$; коэффиціентъ преломленія при 19° для натріеваго пламени $n_D^{19} = 1,42735$. Отсюда молекулярное лучепреломленіе $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d_0^{19}} = 40,372$, а вычисляется для формулы $C_8H_{17}O$— 40,447.

Трипропилкарбинолъ $(CH_3CH_2CH_2)_3COH$ мы синтезировали изъ дипропилкетона съ іодистымъ пропиломъ и магніемъ. Послѣ тщательной сушки окисью барія и фракціонировки выдѣлена фракція 193°—195° (737 мм.).

Анализъ:

Изъ 0,1536 гр. спирта получено: CO_2 0,4285 гр., H_2O 0,1938 гр.

	Найдено	Требуется
C =	76,06%	75,95%
H =	14,01%	13,92%

Кипитъ безъ замѣтнаго разложенія. Въ снѣгу съ солью не замерзаетъ. Удѣльный вѣсъ его при 21° $d_0^{21} = 0,8338$; коэффиціентъ преломленія $n_D^{21°} = 1,43557$. Молекулярное лучепреломленіе $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d_0^{21}} =$ 49,51; вычисляется для формулы $C_{10}H_{21}OH = 49,653$.

Этотъ спиртъ уже давно, еще въ 1881 году [1]), въ химической лабораторіи Московскаго Университета пытался получить А. И. Щербаковъ, дѣйствуя на хлористый бутирилъ цинкпропиломъ. Ожидаемаго спирта онъ однако не получилъ: вмѣсто трипропилкарбинола образовался дипропилкарбинолъ. Долженъ замѣтить, что и у меня кромѣ трипропилкарбинола получается спиртъ (даетъ алкоголятъ съ Na), кипящій послѣ фракціонировки около 152°—154°; удѣльный вѣсъ $d_0^0 = 0,7987$. Дипропилкарбинолъ Щербакова кипитъ 153°—154° и имѣетъ удѣльный вѣсъ при 0° 0,8325. Вѣроятно,

[1]) Ж. Р. Х. О. 13, 343.

у меня, въ порціи 152°—154°, тотъ же дипропилкарбинолъ, не вполнѣ очищенный отъ непредѣльнаго углеводорода (бромъ обезцвѣчиваетъ).

Тѣмъ меньше получается трипропилкарбинола и тѣмъ больше образуется спирта, кипящаго при 152°—154°, чѣмъ менѣе осторожно ведется реакція синтеза. Былъ одинъ случай, что у насъ получились исключительно низкія фракціи (до 160°). Подобное явленіе я наблюдалъ и при синтезѣ третичнаго спирта изъ дипропилкетона и іодистаго изопропила съ магніемъ: при первой пробѣ получились исключительно фракціи ниже 160°, содержащія преимущественно дипропилкарбинолъ. Возможно, что и въ другихъ случаяхъ при неосторожныхъ синтезахъ получаются вмѣстѣ съ непредѣльными углеводородами вторичные спирты.

Объясненіе такого ненормальнаго хода реакціи возможно, если напримѣръ предположить, что, въ зависимости отъ условій, реакція между кетономъ и магній-органическимъ соединеніемъ можетъ идти въ двухъ направленіяхъ:

$$1)\ {}^{R'}_{R^2}{>}CO + Mg{}^{R}_{J} = \begin{matrix}R'\\R^2\\R\end{matrix}{>}COMgJ$$

$$2)\ {}^{R'}_{R^2}{>}CO + Mg{}^{R}_{J} = \begin{matrix}R'\\R^2\\J\end{matrix}{>}COMgR$$

На возможность второго направленія реакціи указываетъ то обстоятельство, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ, когда реакція велась неосторожно, я замѣчалъ образованіе галоидныхъ соединеній съ весьма высокой температурой кипѣнія.

Если въ самомъ дѣлѣ образуется соединеніе $\begin{matrix}R'\\R^2\\J\end{matrix}{>}CO{-}MgR$, то уже образованіе изъ него вторичнаго спирта ${}^{R'}_{R^2}{>}CHOH$ можетъ быть объяснено возстановительнымъ дѣйствіемъ на него радикала $-Mg.C_3H_7$ въ моментъ реакціи съ водой:

$$\begin{matrix}R'\\R^2\\J\end{matrix}{>}C.O.MgC_3H_7 + H_2O = {}^{R'}_{R^2}{>}CHOH + Mg{<}^{J}_{OH} + C_3H_6$$

Такое объясненіе аналогично тому объясненію, которое далъ Богомолецъ [1]) ненормальному случаю, указанному Щербаковымъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 13, 414 (*1881*).

Желая ввести въ синтезы бромистый ментилъ и іодгидратъ пинена (а также съ цѣлью возстановленія ихъ), я сдѣлалъ опытъ полученія соединеній ихъ съ магніемъ и эфиромъ. Оказалось, что оба эти вещества ни при комнатной температурѣ, ни при нагрѣваніи до кипѣнія эфира совершенно не реагируютъ съ магніемъ и эфиромъ. Я пробовалъ прибавлять для начала реакціи іодъ, ртуть, уксусный эфиръ, ціанистый метилъ,—успѣха не было. Уже больше двухъ мѣсяцевъ стоятъ безъ измѣненія смѣси указанныхъ галоидныхъ соединеній съ магніемъ и эфиромъ.

Бромбензолъ съ магніемъ и эфиромъ хотя медленно (безъ всякой прибавки), но реагируетъ сполна. Въ эфирный растворъ образовавшагося здѣсь магній-органическаго соединенія я пропускалъ окись углерода. Послѣ реакціи съ водой образовался рядъ продуктовъ, между коими несомнѣнно констатированъ дифенилъ. Съ кристалликомъ іода реагируютъ также съ магніемъ и эфиромъ бромтолуолъ и бромксилолъ.

Съ полученными соединеніями приготовлены спирты и другіе продукты, которые изслѣдуются въ настоящее время.

Въ работѣ принимали участіе студенты института: К. Миллеръ, Фотіевъ и Андржейковичъ, коимъ и выражаю свою полную признательность.

Кіевъ, 21-го ноября 1901 г.

Изъ химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института Императора Александра II.

10. Синтезъ въ терпеновомъ ряду при помощи галоидныхъ соединеній алюминія.

М. И. Коновалова.

Синтезъ ментилбензола изъ хлористаго ментила съ хлористымъ алюминіемъ мною указанъ былъ уже давно, еще въ 1895 году [1]).

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1895*, 458 (1). Обращаю вниманіе на неточность, вкравшуюся въ статью Н. Курсанова (Ж. Р. Х. О. *1901*, 685): будто до его работы, недавно опубликованной, не было указано фенилированныхъ нафтеновъ.

Въ настоящее время въ нашей лабораторіи заканчивается изслѣдованіе ментилбензола и другихъ соединеній, получающихся одновременно съ нимъ. Сдѣлалъ я, затѣмъ, попытку примѣнить для синтезовъ бромистый алюминій съ камфеномъ. Я дѣйствовалъ на камфенъ въ различныхъ условіяхъ хлористымъ ацетиломъ въ присутствіи бромистаго алюминія (бромистый алюминій былъ растворенъ въ хлористомъ ацетилѣ). Послѣ разложенія водой въ продуктахъ реакціи, кромѣ не измѣненнаго камфена, мнѣ до сихъ поръ удалось найти только хлоргидратъ камфена: ожидаемаго кетона не удалось пока получить. Успѣшнѣе пошелъ другой синтезъ.

Я растворилъ хлоргидратъ пинена въ бензолѣ, высушилъ растворъ тщательно хлористымъ кальціемъ и ввелъ этотъ растворъ понемногу въ большой избытокъ бензола съ хлористымъ алюминіемъ ($^1/_{10}$ вѣса хлоргидрата пинена). Пошла ровная реакція, при слабомъ разогрѣваніи; выпалъ тяжелый черный маслообразный осадокъ (какъ обыкновенно при синтезахъ по Фриделю) и выдѣлялся хлороводородъ. По окончаніи реакціи я отдѣлилъ нижній слой отъ верхняго. Верхній слой обработалъ водой, высушилъ и фракціонировалъ. Получилъ маленькую фракцію 280°—285°, значительно большую 286°—291° (при 745 мм.) и столько же густой неподвижной жидкости, кипящей выше 300°.

Анализъ порціи 286°—291°:

Изъ 0,1500 гр. вещества получено CO_2 0,4905 гр., H_2O 0,1377 гр.

Найдено	Требуется для		
	$(C_{10}H_{16})_2$	$C_6H_5.C_{10}H_{15}$	$C_6H_5C_{10}H_{17}$
C = 89,18%	88,27%	90,68%	89,72%
H = 10,20%	11,73%	9,31%	10,28%

Всего ближе подходитъ для вещества формула фенилдигидропинена $C_6H_5.C_{10}H_{17}$. Молекулярный вѣсъ подтверждаетъ формулу:

I. Растворено въ 11,51 гр. бензола 0,1849 гр. вещества; депрессія оказалась—0,387°.

II. Растворено въ 11,51 гр. бензола 0,4545 гр. вещества, депрессія—0,961°. Найдено: M = I 207,4, II 206,2; требуется для $C_6H_5C_{10}H_{17}$—M = 214.

Удѣльный вѣсъ фенилдигидропинена $d_0^{20} = 0{,}9594$; коэффиціентъ лучепреломленія $n_D^{20} = 1{,}52691$. Отсюда вычисляется молекулярное лучепреломленіе $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d_0^{20}} = 68{,}56$. Для формулы $C_6H_5.C_{10}H_{17}$ съ тремя двойными связями бензоловаго ядра молекулярное преломленіе—68,259, т. е. близко подходитъ къ найденному опытнымъ путемъ. Какъ и слѣдовало ожидать, этотъ углеводородъ имѣетъ насыщен-

ный характеръ: бромъ окрашиваетъ его; слабый растворъ марганцово-кислаго калія не обезцвѣчивается углеводородомъ, а прибавка одной капли пинена къ этому углеводороду мгновенно обезцвѣчиваетъ растворъ марганцовокаліевой соли. Съ дымящей азотной кислотой углеводородъ бурно реагируетъ. Этотъ углеводородъ и вообще реакція синтезовъ съ галоиднымъ алюминіемъ въ настоящее время тщательно изслѣдуется мною попрежнему.

Въ заключеніе своего предварительнаго сообщенія укажу еще, что мною получено нѣсколько комплексныхъ соединеній изъ терпеновъ съ бромистымъ алюминіемъ и сѣроуглеродомъ.

21-го ноября 1901 г.
Кіевъ.

Изъ химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института Императора Александра II.

11. Дѣйствіе азотнокислой мѣди на бензолъ.

Н. Васильева.

Предварительное сообщеніе [1]).

Въ 1894 году мною было испытано дѣйствіе азотнокислой мѣди на октонафтенъ; примѣняя эту реакцію, я имѣлъ въ виду переходъ нафтена къ соотвѣтствующему ароматическому углеводороду, но вмѣсто послѣдняго я получилъ смѣсь нитросоединеній жирнаго характера октонафтена. Одновременно съ этимъ я попробовалъ реакцію между азотнокислой мѣдью и бензоломъ: изъ ея продуктовъ тогда мнѣ не удалось выдѣлить ничего опредѣленнаго.

Продолженіемъ начатой мною работы я могъ заняться только въ нынѣшнемъ году.

Въ настоящій моментъ моя работа весьма далека отъ окончанія, и дѣлая это сообщеніе я имѣю въ виду не столько изложить достигнутые мною результаты, сколько сохранить за собою право ея продолженія.

Послѣ этого позволю себѣ перейти къ ближайшему изложенію дѣйствія азотнокислой мѣди на бензолъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1894* г.

Въ качествѣ исходныхъ веществъ я беру бензолъ (отъ Кальбаума, безъ тіофена), нѣсколько разъ вымораживаю его и затѣмъ фракціонирую; азотнокислую мѣдь беру продажную, составъ которой выражается формулой $Cu(NO_3)_2.3H_2O$.

Реакція начинается уже при 100° какъ въ запаянныхъ, такъ и открытыхъ сосудахъ, но идетъ настолько медленно, что для полученія вѣсомыхъ количествъ ея продуктовъ надобны цѣлыя недѣли и даже мѣсяцы нагрѣванія. Въ силу этого приходится работать въ запаянныхъ трубкахъ при болѣе высокой температурѣ; наиболѣе благопріятными условіями являются температура 170°—190°, время нагрѣванія 12—18 часовъ,—дальнѣйшая продолжительность нагрѣванія не увеличиваетъ замѣтно выходовъ; большее повышеніе температуры, правда, ускоряетъ реакцію, но при этомъ много трубокъ лопается. Количество я беру отъ 5 до 10 куб. сант. C_6H_6 на одну трубку, и отъ 20 до 40 гр. $Cu(NO_3)_2 3H_2O$.

Продукты реакціи весьма разнообразны, пока выдѣлены и идентифицированы мной нитробензолъ, пикриновая кислота, бензойная кислота и кислота состава $C_nO_{2n}H_{2n-2}$, но кромѣ нихъ получается еще нѣсколько продуктовъ, какъ содержащихъ въ своемъ составѣ азотъ, такъ и не содержащихъ.

Переработку продуктовъ я веду такимъ образомъ: отдѣляю водный слой съ находящимися въ немъ нерастворимыми мѣдными солями отъ маслообразнаго. Изъ маслообразнаго слоя отгоняю на водяной банѣ оставшійся бензолъ, а остатокъ подвергаю отгонкѣ съ водянымъ паромъ для отдѣленія продуктовъ летучихъ отъ нелетучихъ; въ первыхъ мною констатировано присутствіе нитробензола $C_6H_5NO_2$, а во вторыхъ пикриновой кислоты. Изъ воднаго слоя отдѣляю фильтрованіемъ съ отсасываніемъ нерастворимыя соли; фильтратъ пока мною не изслѣдованъ; констатировано въ немъ только присутствіе бензойной кислоты. Нерастворимый остатокъ состоитъ почти исключительно изъ основной азотнокислой мѣдной соли и мѣдной соли кислоты $C_nO_{2n}H_{2n-2}$, ближайшимъ изученіемъ которой я и былъ занятъ это время.

Для отдѣленія отъ основной азотномѣдной соли я обработывалъ смѣсь солей азотной кислотой уд. в. 1,2, причемъ первая переходитъ въ растворъ, а послѣдняя остается неизмѣненной; затѣмъ разлагалъ въ водѣ соль сѣроводородомъ, нагрѣвалъ полученный растворъ кислоты на водяной банѣ до удаленія сѣроводора и оставлялъ кристаллизоваться при обыкновенной температурѣ. Кислота въ водѣ растворима очень хорошо, въ спиртѣ менѣе, въ эфирѣ трудно; изъ

воднаго раствора выдѣляется въ видѣ отлично образованныхъ призматическихъ табличекъ, довольно крупныхъ. Въ открытыхъ капиллярахъ кислота, хорошо высушенная, лежавшая нѣсколько дней въ эксикаторѣ, не плавится, а постепенно разлагается, выдѣляя CO_2 и H_2O; при 185°—190° кислота начинаетъ кипѣть и остается очень немного углистаго остатка.—Въ запаянныхъ капиллярахъ плавится около 98°—100°, также разлагаясь, о чемъ я сужу по тому, что если охладить капиллярчикъ послѣ нагрѣванія до 105°—110°, въ немъ замѣчается сильное давленіе и можно констатировать обильное присутствіе CO_2. Анализъ ея далъ:

C—26,36%; H—3,04%; O—70,60%, требуется для $C_nO_{2n}H_{2n-2}$ C—26,37%, H—3,30%, O—70,33%.

Изъ солей ея очень характерны мѣдная и серебряная; первая представляетъ изъ себя зеленоватый порошокъ, вторая—желтовато-бѣлая, въ моментъ осажденія творожиста, а затѣмъ порошковата; обѣ онѣ отличаются совершенно необыкновенной устойчивостью по отношенію къ минеральнымъ кислотамъ—именно соляной и азотной почти не разлагаются ни при обыкновенной температурѣ, ни при нагрѣваніи на водяной банѣ, въ чемъ я убѣдился при попыткахъ полученія эфира, исходя изъ мѣдной соли и при анализѣ серебряной соли. Послѣдняя при нагрѣваніи сильно взрываетъ и произвести ея анализа сожженіемъ мнѣ не удалось; тогда я пробовалъ ее нагрѣвать съ дымящейся соляной кислотой въ теченіе нѣсколькихъ часовъ на водяной банѣ, но при нагрѣваніи отдѣленнаго и промытаго осадка онъ оказался заключающимъ первоначальную соль, ибо взорвалъ почти также сильно, какъ и она. Затѣмъ я испыталъ дѣйствіе дымящейся красной азотной кислоты уд. в. 1,5, оставивъ сначала стоять въ теченіе нѣсколькихъ дней соль съ большимъ количествомъ кислоты (на 0,3548 я взялъ около 50 к. с. кислоты), потомъ, такъ какъ реакція почти была незамѣтна, нагрѣлъ 2—3 часа на водяной банѣ, съ тѣмъ же однако результатомъ; только съ прибавленіемъ крѣпкой сѣрной кислоты мнѣ удалось разложить соль и такимъ путемъ ее анализировать; по отношенію къ крѣпкой сѣрной кислотѣ соли гораздо менѣе устойчивы и послѣ разложенія ею изъ раствора уже не удается выдѣлить первоначальной кислоты. Анализъ серебряной соли далъ 70,77% Ag, теорія требуетъ 70,82% Ag.

Изъ мѣдной соли (анализъ которой далъ [C получено мало, ибо соль, полученная непосредственно изъ продуктовъ реакціи, всегда содержитъ осколки стекла] C 15,14%, по теоріи 15,79, H 0,28%

по теоріи 0,65, CuO 52,40, 51,76%, по теоріи 51,97) я пытался получить этильный эфиръ кислоты, взмучивая соль въ абсолютномъ спиртѣ, насыщая послѣдній газообразнымъ хлористымъ водородомъ; реакціи почти незамѣтно при стояніи въ теченіе нѣсколькихъ дней; при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ на водяной банѣ въ теченіе сутокъ реакція проходитъ, но не сполна—часть мѣдной соли остается неизмѣненной. Полученный эфиръ оказался по свойствамъ, анализу и опредѣленію молекулярнаго вѣса среднимъ эфиромъ щавелевой кислоты: именно молекулярный вѣсъ въ бензольномъ растворѣ равнялся 136 и 140 вмѣсто требуемыхъ 146, точка кипѣнія 183°—184°, анализъ далъ C 48,97% и H 7,30%, теорія требуетъ C 49,32, H 6,85; при дѣйствіи спиртового амміака получены желтоватые кристаллы съ точкой плавленія 114°—115°, вѣроятно оксамэтанъ, затѣмъ изъ него оксамидъ, характерный по нерастворимости. Анализъ кислоты, полученной омыленіемъ эфира водой, далъ:

C 26,19%, H 2,48%; $C_2O_4H_2$ требуетъ C 26,66% H 2,22%, а полученная изъ нея мѣдная соль дала C 14,92%, H 0,93%, Cu 38,71%; требуется для $C_2O_4Cu.\ {}^1/_2H_2O$ C 15,00, H 0,63, Cu 39,38; для $C_2O_4CuH_2O$ C 14,27%, H 1,18, Cu 37,29.

Свободная кислота довольно постоянна какъ въ сухомъ видѣ, такъ и въ растворахъ, при обыкновенной температурѣ и даже при нагрѣваніи послѣднихъ на водяной банѣ градусовъ до 60°—70°, если она совершенно чиста; если-же въ растворахъ имѣется небольшое количество минеральныхъ кислотъ, особенно сѣрной, то она при нагрѣваніи разлагается съ образованіемъ щавелевой кислоты. Также изъ мѣдной соли при разложеніи ея сѣроводородомъ часто получается щавелевая кислота; пока мнѣ не удалось выяснить, какими причинами это обусловливается. Изъ солей ея мною была приготовлена средняя аммоніевая, точка плавленія которой 158°—159°; выше 180° она сильно разлагается; изъ другихъ солей мало растворимы (именно почти насыщенный растворъ кислоты даетъ осадокъ въ среднихъ 10% растворахъ солей) соли $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$; въ соляхъ Ba сначала получается ничтожная муть, при стояніи выдѣляются мелкія ясныя иголочки; не получается осадка въ аналогичныхъ условіяхъ въ растворахъ NH_4Cl, KCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, Fe_2Cl_6, $HgCl_2$, $PtCl_4$.

Фенилгидразинъ въ растворѣ кислоты даетъ обильный осадокъ, совершенно нерастворимый въ водѣ, очень мало растворимый въ кипящемъ спиртѣ, плавится съ полнымъ разложеніемъ 175°—176°; судя по содержанію азота (найдено 14,72% N, вычислено 14,07%

для средней соли) и по способности растворяться въ содовомъ растворѣ съ легкимъ выдѣленіемъ CO_2, причемъ эфиръ извлекаетъ изъ этого раствора фенилгидразинъ, это просто соль данной кислоты. Что касается количественной стороны реакціи, то она мало прослѣжена мной; въ среднемъ я имѣлъ такой результатъ: вступаетъ въ реакцію бензола 20⁰/₀—25⁰/₀, сгораетъ до углекислоты 5⁰/₀—8⁰/₀, считая на вошедшій въ реакцію бензолъ, нерастворимой мѣдной соли кислоты $C_nO_{2n}H_{2n-2}$ отъ 12⁰/₀ до 25⁰/₀, считая также.

Что касается строенія и молекулярнаго вѣса полученной мной кислоты, то пока я не имѣю достаточно данныхъ для его рѣшенія. По аналитическимъ даннымъ къ ней подходитъ формула $(CO_2H)_n$ или $C_nO_{2n}H_{2n-2}$, но первая представляетъ собою щавелевую кислоту, изомеровъ которой быть не можетъ, а моя кислота хотя имѣетъ много общаго съ ней и даетъ эфиръ ея, но въ то же время представляетъ несомнѣнныя различія.

Изъ кислотъ второй формулы извѣстны $C_3H_4O_6$ діоксималоновая и $C_4O_8H_6$ діоксивинная или діоксиянтарная; съ кислотой $C_3H_4O_6$ моя не имѣетъ ничего сходнаго, къ кислотѣ же $C_4O_8H_6$ она подходитъ по точкѣ плавленія, но рѣзко отличается отъ нея по свойствамъ солей натріевой, мѣдной и серебряной.

Работа исполнена въ лабораторіи проф. М. И. Коновалова, за что, равно какъ и за интересъ, съ которымъ онъ относился къ моей работѣ, я считаю пріятнымъ долгомъ выразить ему свою глубокую признательность.

Настоящее сообщеніе было доложено въ мартовскомъ засѣданіи текущаго года Кіевскаго Общества Естествоиспытателей.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Производныя надборной кислоты.

Г. И. Петренко.

Изслѣдованія П. Г. Меликова и П. Казанецкаго [1]) показали, что перекись водорода при дѣйствіи на фторованадіевыя соединенія производитъ отщепленіе фтора, образуя высшія солеобразныя кислородныя соединенія ванадія. Два года тому назадъ П. Г. Меликовъ

[1]) Zeit. f. anorg. Ch. 28, 242.

и Б. С. Лордкипанидзе [1]) при дѣйствіи H_2O_2 на фтороборныя соединенія, а именно B_2O_32KFl и $B_2O_32NH_4Fl$, получили фторонадборныя соединенія. Посему являлось желательнымъ продолжить начатыя работы въ этомъ направленіи и изучить, не происходятъ ли аналогичныя явленія съ фторонадборной кислотой. По предложенію проф. П. Г. Меликова, я приступилъ къ продолженію начатыхъ работъ.

B_2O_32KFl получался по способу Шиффа и Систини [2]). Фтороборнокислый калій растворялся въ 4 частицахъ нейтральной перекиси водорода (8%); при этомъ реакція оставалась нейтральной или слабо щелочной; это служило указаніемъ, что свободная HFl при этихъ условіяхъ не образуется. Къ раствору $B_2O_3.2KFl$ въ перекиси водорода прибавлялся въ избыткѣ спиртъ, послѣ чего на днѣ и стѣнкахъ платиновой чашки осаждалось липкое вещество, которое при растираніи переходило въ бѣлый кристаллическій порошокъ; послѣдній былъ собранъ на фильтръ, промытъ нѣсколько разъ спиртомъ, затѣмъ эфиромъ и въ воздушно-сухомъ состояніи подвергнутъ анализу.

I. Опредѣленіе кислорода:

Навѣска—0,1858 гр., израсходовано 34 к. с. раствора $KMnO_4$ (1 к. с $KMnO_4$—0,0007843 гр. кислорода), что составитъ 14,35% активнаго кислорода.

II. Опредѣленіе бора:

Навѣска 1,2025 гр., получено $KBFl_4$—1,2336 гр. или 0,1077 бора, что составитъ 8,95% бора.

III. Опредѣленіе калія:

Навѣска—0,8355 гр., получено K_2SO_4—0,582, что составитъ 31,2% калія.

IV. Опредѣленіе фтора:

Навѣска—1,5388 гр., получено $CaFl_2$ — 0,439 гр., что составитъ 13,9% фтора.

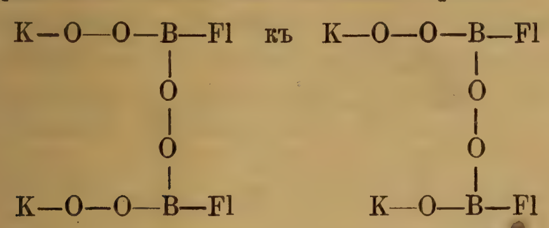
На основаніи отношеній между кислородомъ, боромъ, каліемъ и фторомъ (1,2 : 1 : 1 : 1) эмпирическій составъ соли выразится слѣдующей формулой:

```
K—O—O—B—Fl
        |
        O
        |      + 1½H₂O
        O
        |
   K—O—B—Fl
```

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 77.

[2]) Lieb. Ann. 228, 83.

По этой формулѣ требуется 15,5%Fl, B—8,99%, K—31,8%, O = 13,06%. Кислорода получено больше потому, что часть соли, повидимому, находится въ болѣе окисленномъ состояніи, т. е. заключаетъ перекисный кислородъ и при другомъ каліи. Что касается Fl, котораго получено нѣсколько меньше, чѣмъ слѣдуетъ по теоріи, то это можно приписать отчасти незначительной примѣси



которая находится въ преобладающемъ количествѣ, а большею частью неточности способа опредѣленія фтора въ присутствіи бора. Я опредѣлялъ фторъ вѣсовымъ способомъ въ видѣ $CaFl_2$, растворимость котораго въ водѣ, въ особенности теплой, довольно значительна.

Что касается фтороборноаммоніевой соли, то послѣдняя получалась слѣдующимъ образомъ: фтористый аммоній растворялся въ платиновой чашкѣ въ небольшомъ количествѣ воды, куда прибавлялась борная кислота въ такомъ количествѣ, которое требовалось формулой $B_2O_3 2NH_4Fl$; приэтомъ даже на холоду происходило выдѣленіе аммiака, которое при нагрѣваніи усиливалось. По выпариваніи раствора на водяной банѣ до густоты сиропа и по оставленіи на холоду черезъ 2—3 дня выдѣлялись кристаллы—призмы клиномерной системы. Соль эта имѣла кислую реакцію. Съ одной стороны выдѣленіе аммiака при раствореніи $B(OH)_3$ въ фтористомъ аммоніи, а съ другой стороны кислая реакція соли показываютъ, что мы имѣемъ дѣло съ кислою солью. Анализъ соли далъ слѣдующіе результаты:

I. Опр. аммiака: навѣска—0,3543, пошло $^1/_{10}$ H_2SO_4 29,2 к. с., что дастъ 14,01% NH_3.

II. Опр. бора: навѣска—0,651 гр., получено $KBFl_4$ 1,2257 гр. или 0,107 гр. бора, что составитъ 16,4%.

III. Опр. фтора: навѣска—0,840 гр., получено $CaFl_2$ 0,484 гр., что составитъ 27,9% Fl.

По даннымъ этого анализа, эмпирическій составъ соли ближе всего выразится слѣдующей формулой

```
NH4—O—B—Fl
       |
       O
       |
  H—O—B—Fl
```

Полученная кислая соль прибавленіемъ амміака переводилась въ среднюю соль, которая обработывалась 4 частицами H_2O_2 (11%). При прибавленіи къ соли разсчитаннаго количества перекиси водорода, реакція оставалось слабо щелочной. По осажденіи раствора соли спиртомъ на стѣнкахъ платиновой чашки осаждалась липкая масса, которая при растираніи превращалась въ кристаллическую. Послѣ промыванія спиртомъ и эфиромъ и по высушиваніи на воздухѣ, кристаллическая масса была подвергнута анализу.

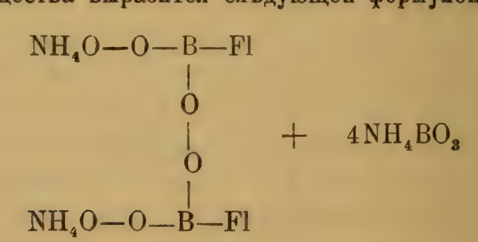
I. Для опредѣленія кислорода взята навѣска 0,2435 гр. — пошло $KMnO_4$ 62,2 к. с. (1 к. с.—0,0007843 гр. кислорода), что составитъ 21,32% активнаго кислорода.

II. Опр. амміака: навѣска—0,7065 гр., пошло $^1/_{10}H_2SO_4$ 52,4 к. с., что составитъ 17,58% NH_3.

III. Опр. бора: навѣска 1,189 гр., получено $KBFl_4$ 1,428 гр., что составитъ 10,47% бора.

IV. Опр. фтора: навѣска 1,808 гр., получено $CaFl_2$—0,211 гр., что составитъ 5,7% фтора.

Анализъ показываетъ, что вещество заключаетъ фторъ, хотя въ значительно меньшемъ количествѣ, чѣмъ требовалось бы для фторонадборной кислоты. Поэтому надо допустить, что вышеприведенное вещество представляетъ смѣсь аммоніевыхъ солей фторонадборной и надборной кислотъ. Распредѣляя элементы, входящіе въ составъ этого соединенія между собою, на основаніи данныхъ анализа составъ вещества выразится слѣдующей формулой:



Такимъ образомъ при дѣйствіи H_2O_2 на аммоніевую соль фтороборной кислоты отчасти происходитъ отщепленіе фтора съ образованіемъ надборной кислоты, отчасти окисленіе съ образованіемъ фторонадборной кислоты. Если принять выше приведенную формулу, то по формулѣ активнаго кислорода должно быть 7; между тѣмъ, изъ данныхъ анализа видно, что отношеніе активнаго кислорода къ бору выражается 8 : 6, а потому слѣдовало допустить, что и въ надборной кислотѣ одинъ аммоній входитъ въ видѣ перекиси аммонія. Это обстоятельство побудило меня вновь получить надборнокислый аммоній, разсчитывая, что при дѣйствіи крѣпкой

перекиси водорода на борнокислый аммоній можетъ образоваться надборнокислый аммоній состава NH_4BO_4.

Съ этой цѣлью борнокислый аммоній былъ обработанъ 4 частицами перекиси водорода (11°/₀). По раствореніи борнокислаго аммонія въ вышеприведенной перекиси водорода и по осажденіи спиртомъ получено мелкое кристаллическое вещество, которое было отфильтровано, промыто спиртомъ и эфиромъ. Воздушно сухая соль была подвергнута анализу.

I. Для опредѣленія амміака взята навѣска 0,4926 гр., израсходовано $^1/_{10}H_2SO_4$—51 к. с., что составитъ 17,6°/₀ NH_3.

II. Для опредѣленія бора—навѣска 1,0645 гр., получено $KBFl_4$—1,434, что составитъ 11,76°/₀.

III. Опр. кислорода: навѣска 0,1718 гр., израсходовано $KMnO_4$—51,7 к. с. (к. с.—0,0007843 гр.), что составитъ 23,6°/₀ активнаго кислорода.

По даннымъ анализа составъ соли выразится слѣдующей формулой:

$$NH_4—O—BO_2+NH_4O—O—BO_2+H_2O.$$

Хотя кислорода немного меньше, чѣмъ требуется теоріей для вещества вышеприведеннаго состава, но эта разница объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что осажденіе спиртомъ производилось при комнатной температурѣ безъ охлажденія. Соль эта довольно постоянна; при сохраненіи надъ сѣрной кислотой теряетъ воду, не измѣняя отношенія между кислородомъ и амміакомъ.

Вещество было оставлено въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой въ теченіе трехъ сутокъ и затѣмъ подвергнуто анализу, при чемъ полученъ слѣдующій результатъ: O = 25,69°/₀, NH_3 = 19,3°/₀, что отвѣчаетъ вышеприведенной формулѣ съ $^1/_2$ частицей воды:

$$NH_4O—BO_2+NH_4O—O—BO_2+{}^1/_2\ H_2O.$$

Если вести осажденіе спиртомъ борнокислаго аммонія въ растворѣ перекиси водорода (4 частицы) при охлажденіи, то получается вещество, по виду напоминающее предыдущее, въ которомъ соотношеніе между кислородомъ и амміакомъ выражается числомъ 1,5 : 1, какъ показываетъ слѣдующій анализъ:

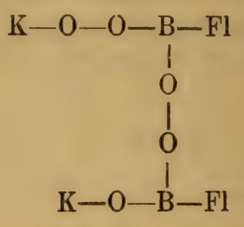
I. Для опредѣленія амміака взята навѣска 0,375 гр., израсходовано $^1/_{10}H_2SO_4$—35,5 к. с., что составитъ 16,1°/₀ NH_3.

II. Для опр. кислорода взята навѣска 0,1608 гр., пошло $KMnO_4$—46,9 к. с., что составитъ 22,9°/₀ активнаго кислорода.

По даннымъ анализа составъ этой соли выразится формулой $NH_4O—BO_2+NH_4O—O—BO_2+2H_2O$. Какъ предыдущій, такъ и послѣдующій анализъ показываютъ, что перекись аммонія можетъ

входить въ видѣ основанія въ надборной кислотѣ и давать солеобразныя соединенія.

Резюмируя вышеизложенное, приходимъ къ слѣдующимъ выводамъ: 1) При дѣйствіи перекиси водорода на фтороборнокислый калій образуется фторонадборнокислый калій



2) При дѣйствіи перекиси водорода на фтороборнокислый аммоній образуются фторонадборнокислый аммоній и надборный аммоній.

3) Надборная кислота соединяется съ перекисью аммонія, давая солеобразныя соединенія.

Изслѣдованіе продолжается.

Одесса, ноября 26 дня 1901 года.

О вѣсовомъ опредѣленіи газообразнаго азота.

А. Лидова.

Какъ извѣстно, въ настоящее время нѣтъ ни одной методы для количественнаго опредѣленія азота въ газовыхъ смѣсяхъ.

Тѣмъ не менѣе, надобность въ такомъ способѣ несомнѣнно существуетъ, такъ какъ принятое нынѣ допущеніе считать за азотъ неподдающійся опредѣленію остатокъ, получающійся послѣ обработки газовыхъ смѣсей различными растворителями и сожженія ихъ, заключаетъ въ себѣ весьма существенные элементы ошибокъ.

Не говоря уже о томъ, что погрѣшности всѣхъ отдѣльныхъ опредѣленій концентрируются въ этомъ остаткѣ и слѣдовательно находимое такимъ путемъ количество азота тѣмъ менѣе точно, чѣмъ сложнѣе газовая смѣсь, возможность присутствія въ газовыхъ смѣсяхъ трудно сгорающихъ углеродистыхъ газовъ въ значительной степени увеличиваетъ вѣроятность ошибки.

Именно при продолженіи моей работы «О полученіи трудно сгорающихъ углеродистыхъ газовъ» и выяснилась настоятельная

надобность въ изысканіи такого пріема опредѣленія газообразнаго азота, который давалъ бы возможность легко и быстро количественно опредѣлять азотъ въ остающейся смѣси инертныхъ газовъ.

Послѣ многихъ модификацій, метода, на которой я остановился и которая даетъ сравнительно удовлетворительные, хотя и далеко не въ желаемой степени точности результаты, состоитъ въ слѣдующемъ.

Въ виду того, что, какъ показываетъ непосредственный опытъ, поглощеніе азота однимъ металлическимъ магніемъ, въ особенности въ присутствіи другихъ газовъ, идетъ сравнительно очень медленно, для этой цѣли оказалось лучшимъ примѣнить смѣсь магнія въ порошкѣ и свѣжепрокаленной ѣдкой извести, смѣсь, впервые предложенную Макенномъ и на выдающуюся поглощающую способность которой указываетъ и Гемпель [1]).

Магній для этой цѣли употреблялся въ видѣ магнезіальной пыли, которая предварительно промывалась химически чистымъ сѣрнымъ эфиромъ, а затѣмъ высушивалась и прогрѣвалась въ колбѣ на водяной банѣ въ струѣ сухого водорода при температурѣ до 200° С. Такъ какъ продажный металлическій магній въ видѣ пыли могъ содержать нѣкоторое количество азотистаго магнія, предварительно провѣрялось содержаніе азота въ употреблявшемся магніѣ.

Продажная негашеная известь изъ мрамора передъ употребленіемъ въ дѣло тоже прокаливалась въ струѣ химически чистаго и сухого водорода въ трубкѣ для органическаго анализа при очень высокой температурѣ. При охлажденіи въ струѣ того же водорода известь по возможности быстро измельчалась и въ измельченномъ состояніи смѣшивалась въ количествѣ 3,5—4 частей съ 1 частью магнія. Приготовленная смѣсь, само собою понятно, сохранялась въ плотно закрытыхъ банкахъ.

Для аналитическаго опредѣленія азота этою смѣсью заполнялись небольшія трубочки изъ тугоплавкаго стекла съ расширеніемъ по серединѣ, емкостью на полтора—два куб. сантиметра, по концамъ которыхъ сдѣланы были наплывы для болѣе плотнаго соединенія каучукомъ. Для того, чтобы масса удерживалась бы именно въ утолщеніи трубочки, съ обоихъ концовъ ея помѣщались пробки изъ волокнистаго азбеста.

Такая трубочка соединялась, какъ это можно видѣть изъ прилагаемаго рисунка 1, сдѣланнаго съ фотографіи, съ тремя газовыми

---

[1]) Gasanalytische Methoden. W. Hempel, p. 149.

бюретками, снабженными вверху кранами и оттянутыми подъ прямымъ угломъ капиллярными трубочками съ наплывами по концамъ.

Для соединенія трубочки съ магнезіальною смѣсью съ двумя бюретками, расположенными на правой сторонѣ, употреблялась стеклянная капиллярная тройчатка.

Каучукъ употреблялся исключительно толстостѣнный и по наплывамъ обматывался телефонной проволокою. Соединеніе трубочки съ бюретками дѣлалось не въ стыкъ, чтобы можно было при накаливаніи вращать трубочку для равномѣрнаго ея обогрѣванія со всѣхъ сторонъ. Всѣ три бюретки соединялись съ тремя напорными трубками и наполнялись перагнанною ртутью.

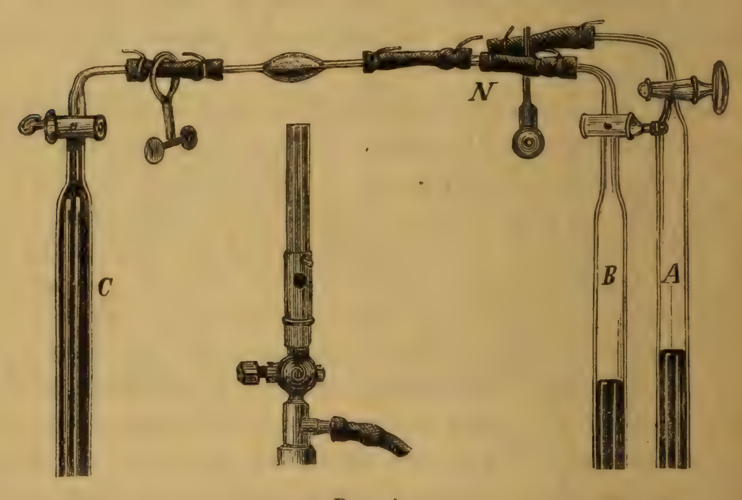


Рис. 1.

Для того, чтобы имѣть довѣріе къ получаемымъ при помощи этого прибора результатамъ, необходимо было конечно убѣдиться, что приборъ держитъ достаточно прочно и утечки газовъ происходить не можетъ.

Съ цѣлью провѣрить это, ртуть поднята во всѣхъ бюреткахъ до уровня крановъ, а затѣмъ воздухъ изъ трубочки и соединительной капиллярной тройчатки вытѣсненъ сухимъ химически чистымъ водородомъ и этого газа набрано въ одну изъ бюретокъ 33 к. с. при 756 мм. и 17° С. Подъемомъ соотвѣтствующей напорной трубки давленіе было увеличено до тѣхъ поръ, пока взятый объемъ водорода не сократился до 25 к. с. Подъ этимъ давленіемъ приборъ оставленъ на 24 час. Объемъ газа черезъ два часа—25,1 к. с, Черезъ 24 часа (13° С)—24,4 к. с.

Само опредѣленіе азота производилось такимъ образомъ.

Изслѣдуемый газъ предварительно высушивается въ теченіе 10—12 часовъ въ газовомъ эксикаторѣ.

Этотъ послѣдній состоитъ изъ пипетки, съ нѣсколькими шарообразными утолщеніями, каждое емкостью около 30—35 к. с., опущенной въ цилиндръ съ крѣпкой сѣрной кислотой. Внутри этихъ шариковъ центральная соединительная трубка выступаетъ на 1 сантиметръ, такъ что въ закраинахъ внизу шариковъ, по наполненіи пипетки газомъ, остается нѣкоторое количество сѣрной кислоты. Вверху пипетка оканчивается капиллярной трубочкой съ наплывомъ для закрѣпленія каучука, который зажимается винтовымъ зажимомъ и въ конецъ котораго вставляется капиллярная соединительная трубочка. Еще лучше конечно, если верхній капилляръ эксикатора снабдить стекляннымъ краномъ съ припаянной отводной капиллярной же трубкой (рис. 2).

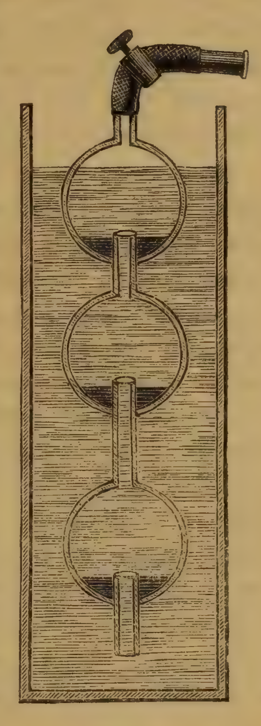


Рис. 2.

Въ совершенно такомъ же эксикаторѣ, только большей емкости (на 125—150 к. с.) производится и высушиваніе необходимаго для каждаго отдѣльнаго опредѣленія количества химически чистаго водорода.

По высушиваніи изслѣдуемый газъ перепускается въ бюретку *A* въ количествѣ 45—50 к. с., для чего соединяютъ каучукъ газоваго эксикатора съ стеклянной тройчаткой *N*. Открывъ кранъ у бюретки *A* и зажимъ эксикатора опусканіемъ соотвѣтствующей напорной трубки, всасываютъ въ бюретку опредѣленный объемъ газа, который совершенно точно измѣряется при соотвѣтствующемъ атмосферномъ давленіи и температурѣ.

Затѣмъ изъ трубочки съ магнезіальною смѣсью вытѣсняется воздухъ водородомъ, для каковой цѣли соединяютъ трубочку съ водороднымъ эксикаторомъ и засасываютъ въ бюретку *C* опредѣленный объемъ водорода (20—25 к. с.). Этотъ водородъ, смѣшанный съ воздухомъ, тотчасъ же выпускается наружу. Такую промывку водородомъ производятъ еще одинъ—два раза и наконецъ въ четвертый разъ оставляютъ въ бюреткѣ 18—25 к. с. уже конечно совершенно

чистаго, не содержащаго воздуха водорода. Когда такимъ образомъ приборъ заряженъ, соединяютъ трубочку съ магнезіальною смѣсью съ тройчаткой и перепускаютъ собранный въ бюреткѣ *C* водородъ въ бюретку *B*. Оставляя краны у бюретокъ *B* и *C* закрытыми и открывъ кранъ у бюретки *A*, начинаютъ осторожно понемногу накаливать трубочку съ магнезіальною смѣсью. Когда она раскалится, то тотчасъ же начинаетъ чернѣть, вслѣдствіе выдѣленія на стѣнкахъ металлическаго кремнія; какъ скоро это будетъ достигнуто и трубочка сдѣлается темнокрасной, открываютъ кранъ у бюретки *C* и держа уровни ртути въ редукціонныхъ или напорныхъ трубкахъ на уровнѣ ртути въ бюреткахъ, медленно перепускаютъ газъ изъ бюретки *A* въ бюретку *C* и обратно черезъ слой раскаленной смѣси металлическаго магнія и извести.

Если изслѣдуемый газъ представляетъ чистый азотъ или въ газовой смѣси содержится его много, то поглощеніе газа идетъ очень быстро. Если же въ изслѣдуемой смѣси въ сколько нибудь значительныхъ количествахъ содержатся другіе инертные газы, то поглощеніе идетъ гораздо болѣе медленно и до полнаго поглощенія требуется перепустить значительное число разъ. Вообще же поглощеніе большею частью оканчивается въ 6—10 минутъ. Какъ скоро весь изслѣдуемый газъ поглощенъ, опять закрываютъ кранъ у бюретки *C* и перепускаютъ взятый сухой водородъ въ количествѣ 18—25 к. с. изъ бюретки *B* въ бюретку *A*, послѣ чего закрываютъ кранъ у бюретки *B*, открываютъ кранъ у бюретки *C* и вновь перепускаютъ водородъ изъ *A* въ *C*, до полнаго его поглощенія, для того, чтобы фиксировать вмѣстѣ съ нимъ и оставшееся въ трубочкѣ и капиллярахъ небольшое количество взятаго для изслѣдованія газа. Поглощеніе водорода идетъ немного медленнѣе, но во всякомъ случаѣ тоже длится не болѣе 10—15 минутъ.

Небезынтересно, что спеціальные контрольные опыты поглощенія чистаго водорода накаленной смѣсью металлическаго магнія и извести указываютъ, что эта смѣсь поглощаетъ его въ весьма значительныхъ количествахъ.

Когда такимъ образомъ и весь водородъ будетъ поглощенъ, прекращаютъ накаливаніе и даютъ трубочкѣ остыть въ коптящемъ желтомъ пламени газоваго рожка.

Весь азотъ, содержавшійся въ изслѣдованной газовой смѣси, фиксированъ, такимъ образомъ, магніемъ съ образованіемъ азотистаго магнія. Дальнѣйшая работа заключается въ опредѣленіи того

количества амміака, которое получается при обработкѣ прокаленной смѣси водой.

Для этой цѣли каучуки, соединяющіе трубочку съ бюреткой *C* и тройчаткой, обрѣзаются, у трубочки опиливаются оба конца ея по слой азбеста, она сама на листкѣ черной глянцевитой бумаги надбивается молоткомъ и вбрасывается въ перегонную колбу емкостью на 600 к. с., въ которую предварительно налито 125 к. с. воды и виброшенъ небольшой кусочекъ ѣдкаго кали, вѣсомъ 1—2 грамма.

Въ пробкѣ этой конической колбы укрѣпляется предохранительная Кьельдалевская трубка, соединяющаяся съ холодильникомъ, на конецъ котораго надѣвается аллонжъ, опускающійся въ колбу съ съ 50 к. с. титрованной сѣрной кислоты (титръ—не болѣе 10—15 миллиграммъ въ одномъ куб. сантиметрѣ). Перегонка длится до тѣхъ поръ, пока въ перегонъ не перейдетъ 105—110 к. с., что провѣряется по бумажной скалѣ, наклеенной на стѣнкѣ колбы съ титрованной кислотой. Перегонъ обычнымъ порядкомъ титруется растворомъ ѣдкаго кали съ употребленіемъ лакмуса, какъ индикатора и по найденному расходу ѣдкаго кали высчитывается количественное содержаніе амміака въ перегонѣ.

Нижеприводимыя аналитическія данныя указываютъ, что эта метода если и не вполнѣ разрѣшаетъ вопросъ о количественномъ вѣсовомъ опредѣленіи газообразнаго азота, то все же даетъ довольно удовлетворительные сравнительные результаты и во всякомъ случаѣ съ успѣхомъ можетъ служить для категорическаго и совершенно точнаго рѣшенія вопроса о томъ, представляетъ ли данный образецъ инертнаго газа чистый азотъ или смѣсь азота съ какимъ нибудь другимъ инертнымъ газомъ, какъ это съ полною очевидностью подтверждаютъ данныя, сгруппированныя въ таблицахъ I и II, приложенныхъ къ статьѣ (стр. 49—51).

Какъ видно изъ приведенныхъ въ первой таблицѣ данныхъ, предѣлъ точности не привышаетъ въ среднемъ 93—94%, при чемъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ онъ выше этихъ предѣловъ, а въ другихъ понижается до 90%. Отыскивая причину подобнаго различія мною было сдѣлано предположеніе, не зависитъ ли это обстоятельство отъ присутствія въ извести хотя и ничтожныхъ, но все же болѣе или менѣе замѣтныхъ количествъ углекислоты въ употреблявшейся негашеной извести.

Можно было думать, что металлическій магній возстановляетъ

углекислоту съ образованіемъ карбида магнія, а этотъ послѣдній, подобно карбиду барія, фиксируетъ нѣкоторое количество азота съ образованіемъ синеродистаго магнія, при чемъ, конечно, эквивалентное количество азота и утрачивается, ускользаетъ отъ опредѣленія. Съ цѣлью по возможности устранить это вредное вліяніе углекислоты, ничтожное количество которой можетъ конечно поглощаться изъ воздуха уже при заряженіи трубочекъ, были сдѣланы попытки замѣнить известь прокаленнымъ глиноземомъ, который легко можетъ быть полученъ совершенно чистымъ, абсолютно не содержащимъ углекислоты и который, какъ извѣстно, и не поглощаетъ ея изъ воздуха.

Однако произведенные въ этомъ направленіи опыты дали совершенно неудовлетворительные результаты, такъ какъ оказывается, что какъ азотъ, такъ и водородъ смѣсью магнія и глинозема, въ пропорціи 1 къ 3, почти не фиксируются или вѣрнѣе фиксируются во много разъ медленнѣе, чѣмъ смѣсью магнія и извести, и температуру накаливанія приходится держать значительно выше, почти до размягченія стекла.

Для провѣрки, не содержится ли въ употреблявшейся для работы магнезіальной пыли азотистый магній, сдѣлано было нѣсколько контрольныхъ опредѣленій, при чемъ каждый разъ для перегонки бралось 5 граммъ магнія, 15 граммъ прокаленной извести и 3 грамма ѣдкаго кали. Воды въ перегонную колбу наливалось 200 к. с. и перегонка производилась, пока въ перегонъ не переходило 170—180 к. с. При нѣсколькихъ повторныхъ опредѣленіяхъ максимальное содержаніе азота, найденное при этомъ, составляло всего 0,06 миллиграмма, т. е. такое количество, которое никоимъ образомъ не можетъ вліять на большую или меньшую точность опредѣленія.

Пересчетъ найденныхъ вѣсовыхъ данныхъ азота въ объемы при соотвѣтствующихъ температурахъ и давленіи производился по таблицамъ, помѣщеннымъ въ Agenda du chimiste, 1898 г. стр. 206.

Таблица I.

Опредѣленіе азота въ химическомъ азотѣ, азотѣ, выдѣленномъ изъ воздуха и топочныхъ газовъ и низшихъ окисловъ азота.

№№		Взято для анализа.	Найдено азота.	Въ % по объему.
1	Азотъ химическій; 1 куб. сант. вѣситъ при 760/0° — 1,2511 миллигр.	52,6 куб. сант. при 757/15° С. или 50,1 к. с. при 760/0, вѣсомъ 62,7 миллигр.	59,3 миллиграмма или при 757/15° С. = 50,2 куб. сант.	95,4%
2	Ibidem.	48,6 куб. сант. при 774/18° С.	56,7 миллиграммовъ азота или 47,4 к. с. при 774/18° С.	97,5%
3	Ibidem.	30,0 куб. сант. при 769/17° С.	34,04 миллиграммовъ или 28,6 куб. с. при 769/17° С.	95,3%
4	Азотъ изъ воздуха, отдѣленный фосфоромъ. 1 куб. сант. при 760/0° вѣситъ 1,2572 миллигр.	47,6 куб. сант. при 768/14° С. или 44,8 куб. сант. при 760/0°, вѣсомъ 56,3 миллигр.	53,0 миллиграм. или 44,1 куб. сант. при 768/14° С.	92,6%
5	Ibidem.	61,2 куб. сант. при 767/19° С.	66,1 миллиграммовъ или 55,3 куб. сант. при 767/19° С.	90,3%
6	Ibidem.	37,6 куб. сант. при 768/18° С.	40,5 миллиграммовъ или 34,1 куб сант. при 768/18° С.	90,6%
7	Ibidem.	39,4 куб. сант. при 763/17° С.	43,2 миллиграммовъ или 36,6 куб. сант. при 763/17° С.	92,9%
8	Ibidem.	40,4 куб. сант. при 761/17° С.	41,9 миллиграммовъ или 35,6 куб. сант. при 761/17° С.	90,8%
9	Азотъ воздуха, отдѣленный сжиганіемъ съ металлическою мѣдью.	27,4 куб. сант. при 756/12° С.	31,4 миллиграммовъ или 26,3 куб сант. при 756/12° С.	95,9%
10	Азотъ изъ топочныхъ газовъ.	43,6 куб. сант. при 764/13° С.	49,6 миллиграммовъ или 41,3 куб. сант. при 764/13° С.	94,7%
11	Сгущенный продажный азотъ изъ баллона.	38,8 куб. сант. при 750/15° С.	41,4 миллиграммовъ или 35,4 куб. сант. при 750/15° С.	91,2%
12	Ibidem.	38,4 куб. сант. при 751/14° С.	42,1 миллиграмма или 37,8 куб. сант. при 751/14° С.	98,4%

№№		Взято для анализа.	Найдено азота.	Въ % по объему.
13	Закись азота, N_2O.	46,4 куб. сант. при 763/18° С.	50,7 миллиграммовъ или 43,0 куб. сант. при 763/18° С.	92,6%
14	Ibidem.	48,7 куб. сант. при 777/14° С.	55,4 миллиграммовъ или 46,0 куб. сант. при 777/18° С.	94,3%
15	Ibidem.	48,3 куб. сант. при 748/14° С.	53,9 миллиграммовъ или 46,2 куб. сант. при 748/14° С.	95,6%
16	Окись азота, NO.	46,8 куб. сант. при 755/17° С. или 44,3 куб. сант. при 760/0° вѣсомъ 59,4 миллиграммовъ.	28,2 миллиграмма.	Въ % по вѣсу 47,4%. Теорія: 46,7%.
Въ среднемъ изъ 15 опредѣленій найдено въ % по объему = 93,87%.				

Таблица II.

Опредѣленіе азота въ газовыхъ смѣсяхъ, содержащихъ кромѣ азота другіе газы.

№№		Взято для анализа.	Найдено азота.	Въ % по объему.
1	Водородъ, по анализу сжиганіемъ съ палладіемъ 97%.	38,4 куб. сант. при 756/15° С.	1,24 миллиграмма или 1,05 куб. сант. при 756/15° С.	2,8%
2	Смѣсь окиси углерода съ азотомъ; по анализу кислымъ растворомъ Cu_2Cl_2— азота 17,3%.	49,8 куб. сант. при 757/13° С.	10,05 миллиграммовъ или 8,4 куб. сант. при 757/13° С.	16,9%
3	Инертный газъ, полученный при сожиганіи свѣтильнаго газа до пост. объема и отдѣленіи углекислоты.	26,8 куб. сант. при 748/15° С.	10,06 миллиграммовъ или 8,6 куб. сант. 748/15° С.	32,1%

№№		Взято для анализа.	Найдено азота.	Въ % по объему.
4	Ibidem; сгоравшій только въ количествѣ 10% при прокаливаніи съ 3-мъ объемомъ кислорода, черезъ CuO.	47,2 куб. сант. при 774/16° C.	30,7 миллиграммовъ или 25,6 куб. сант. при 774/16° C.	54,2%
5	Инертный газъ, приготовленный прокаливаніемъ 100% CO съ металлическимъ хромомъ.	42,8 куб. сант. при 777/18° C.	3,35 миллиграмм. или 2,8 куб. сант. при 777/18° C.	6,5%
6	Инертный газъ, приготовленный возстановленіемъ CO—H_2 при высокой тем. въ присутствіи Cu.	45,8 куб. сант. при 761/14° C.	16,3 миллиграмма или 13,7 куб. сант. при 761/14° C.	29,9%
7	Инертный газъ, изъ перегнойной почвы. Хранился 8 мѣсяцевъ надъ H_2SO_4.	26,0 куб. сант. при 765/16° C.	20,0 миллиграммовъ или 16,8 куб. сант. при 756/16° C.	64,6%
8	Инертный газъ, выдѣленный изъ газовой смѣси, полученной при сухой перегонкѣ дубовыхъ дровъ.	22,6 куб. сант. при 753/14° C.	7,5 миллиграммовъ или 6,3 куб. сант. при 753/14° C.	28,2%
9	Ibidem. Выдѣленный изъ сравнительно большаго объема (3 литра) той же газовой смѣси.	48,4 куб. сант. при 760/15° C.	9,4 миллиграммовъ или 8,0 куб. сант. при 760/15° C.	16,5%
10	Инертный газъ, выдѣленный изъ перегнойной почвы (другой образецъ).	64,8 куб. сант. при 776/16° C.	39,1 миллиграмм. или 32,4 куб. сант. при 776/16° C.	50,0%
11	Инертный газъ, выдѣленный изъ сгущеннаго кислорода прокаливаніемъ съ металлическ. мѣдью.	39,4 куб. сант. при 761/17° C.	34,7 миллиграммовъ или 29,4 куб. сант. при 761/17° C.	74,6%

Изъ фармацевтической лабораторiи Казанскаго Университета.

Къ вопросу о существованiи голубого или зеленаго видоизмѣненiя сѣры.

Н. А. Орлова.

Въ предыдущемъ своемъ сообщенiи о реакцiи хлористой сѣры съ сѣрнистыми металлами я высказывалъ предположенiе, что зеленое вещество, получаемое при этой реакцiи, есть особая модификацiя сѣры, существованiе которой подозрѣвалось уже давно. Противъ возможности примѣсей въ этомъ продуктѣ органическихъ соединенiй, помимо данныхъ анализа, говорилъ еще и тотъ фактъ, что зеленое вещество получается и безъ участiя органическихъ растворителей, взаимодѣйствiемъ одной только хлористой сѣры съ сухими сѣрнистыми металлами. Противъ возможности примѣсей многосѣрнистыхъ и хлоросѣрнистыхъ соединенiй говорило отсутствiе реакцiи на сѣроводородъ, такъ какъ разрушенiе зеленаго вещества спиртомъ давало бѣлый продуктъ, а не черный (Bi_2S_3), или не оранжевый (CdS), что должно было-бы быть, если бы существовали многосѣрнистыя соединенiя; равнымъ образомъ и данныя анализа всѣ указывали только на присутствiе сѣры и хлористаго металла въ зеленомъ продуктѣ, въ случаѣ кадмiя даже въ количественномъ отношенiи $CdCl_2 + S_3$.

Здѣсь я позволю себѣ описать нѣкоторые новые опыты въ томъ же направленiи, затѣмъ опыты надъ другими способами полученiя зеленой модификацiи сѣры и, наконецъ, нѣкоторыя теоретическiя соображенiя относительно тiосоединенiй.

Дѣйствiе хлористой сѣры (S_2Cl_2) на сѣрнистые металлы. Въ дополненiе къ сообщенному раньше, добавлю слѣдующее. Изъ числа сѣрнистыхъ соединенiй, дающихъ зеленое вещество при реакцiи съ хлористой сѣрой, нужно еще назвать сѣрнистый уранилъ (UO_2S), приготовленный осажденiемъ сѣрнистымъ аммонiемъ и высушенный на воздухѣ при комнатной тем. вслѣдствiе его легкой разлагаемости при 100°. Образованiе зеленаго продукта замѣчается лишь черезъ нѣсколько недѣль, при чемъ рядомъ съ нимъ осѣдаютъ и крупные кристаллы ромбической сѣры. Осажденная

двусѣрнистая платина и сѣрнистое серебро даютъ еще легче ромбическіе кристаллы въ описываемыхъ условіяхъ, и этотъ путь кристаллизаціи сѣры слѣдуетъ отмѣтить, какъ интересный въ минералогическомъ отношеніи: хорошо образованные кристаллы вещества получаются здѣсь, какъ продуктъ превращенія нерастворимаго въ жидкости матеріала и притомъ насчетъ его составныхъ частей.

Я раньше упоминалъ, что при болѣе долгомъ взаимодѣйствіи сѣрнистыхъ металловъ съ хлористой сѣрой, растворенной въ бензолѣ, этотъ послѣдній тоже вступаетъ въ реакцію, давая смолистые продукты. Извѣстно, что при нагрѣваніи бензола съ S_2Cl_2 и $AlCl_3$ или Zn получаются тіофенолъ, фенилдисульфидъ и дифениленсульфидъ. Подобная реакція можетъ совершаться болѣе медленно и при дѣйствіи $CdCl_2$ или т. п. По крайней мѣрѣ, послѣ долгаго стоянія CdS и S_2Cl_2 въ бензолѣ замѣчается образованіе HCl и получается уже не зеленый, а сѣрый продуктъ, мало измѣняемый спиртомъ, отъ дѣйствія ксилола принимающій розовую окраску. У сѣрнистаго висмута еще легче наступаетъ образованіе продуктовъ взаимодѣйствія бензола и остальныхъ реагирующихъ веществъ.

Сѣрнистый висмутъ далеко не полно превращается въ хлоридъ при дѣйствіи S_2Cl_2, между тѣмъ, какъ у CdS это превращеніе совершается до конца. Такъ какъ анализы показывали отношеніе $CdCl_2$ къ S въ осадкѣ всегда въ пропорціи $CdCl_2 + S_3$, то я опредѣлилъ степень растворимости хлористаго кадмія въ бензолѣ. Она была найдена равной 0,014%, т. е. $CdCl_2$, дѣйствительно, оказался почти нерастворимымъ въ бензолѣ.

Чтобы избѣжать вліянія бензола на реакцію, слѣдуетъ получать зеленый продуктъ взаимодѣйствіемъ S_2Cl_2 и порошка сульфида; повидимому, всего лучше всыпать сухой сѣрнистый металлъ, напр. CdS, ZnS, въ чистую, перегнанную S_2Cl_2.

Зеленый продуктъ, полученный дѣйствіемъ CdS на S_2Cl_2, съ большею частію органическихъ растворителей обезцвѣчивается, переходя въ смѣсь обыкновенной S и $CdCl_2$. Такъ относились спирты, нѣкоторые эфиры, анилинъ. Исключеніе составили только алдегиды: салициловый и коричный (Ol. Cinnamomi). Въ этихъ двухъ жидкостяхъ растворяется S, оставляя $CdCl_2$. Растворы имѣютъ красновато-коричневый цвѣтъ, отъ спирта и бензола не даютъ осадковъ, при стояніи выдѣляютъ немного S и обезцвѣчиваются, при испареніи выдѣляютъ обыкновенную сѣру въ кристаллахъ.

Для опытовъ я употреблялъ салициловый алдегидъ Кальбаума, смѣшанный съ равнымъ объемомъ бензола безъ тіофена и опре-

дѣлялъ растворимость въ этой жидкости обыкновенной сѣры и зеленаго продукта, получавшагося по различнымъ способамъ. Растворы высушивались до постояннаго вѣса при 125°—130°. Употреблялъ я примѣсь бензола потому, что испареніе одного салициловаго алдегида тянется очень долго, а, между тѣмъ, примѣсь бензола, повидимому, не лишаетъ алдегидъ способности растворять зеленый продуктъ.

1) Смѣсь бензола и салиц. алдегида даетъ остатка 0,04%
2) Растворъ обыкновенной S (сублимированной) 1,26%
3) Растворъ зеленаго продукта изъ CdS, S_2Cl_2 и C_6H_6 . . . . . . 2,41%
4) Растворъ зеленаго продукта изъ ZnS, S_2Cl_2 и C_6H_6 . . . . . . 3,28%
5) Растворъ зеленаго продукта изъ CdS и S_2Cl_2 чист. 6,39%

Для послѣдняго опыта вещество приготовлялось настаиваніемъ S_2Cl_2 съ порошкомъ CdS, декантаціей черезъ 3 дня и быстрымъ промываніемъ бензоломъ на фильтрѣ изъ тонкой фильтровальной бумаги.

Кристаллы, выпадающіе при медленномъ испареніи раствора, были анализированы раствореніемъ въ царской водкѣ. Найдено сѣры 95,47%.

Навѣска вещества = 0,1810, получено $BaSO_4$ = 1,2636. Измѣненіе цвѣта растворителя въ коричневый или оливковый указываетъ на то, что или S растворяется отчасти въ неизмѣненномъ видѣ, сохраняя структуру аллотропическаго видоизмѣненія, или что она вступаетъ въ непрочное соединеніе съ алдегидомъ, изъ котораго выдѣляется даже при испареніи на воздухѣ, при чемъ пропадаетъ цвѣтъ раствора. Но опредѣленіе растворимости указываетъ все-таки на отличіе отъ обыкновенной сѣры, какъ видно изъ вышеприведенныхъ данныхъ.

Въ слѣдующихъ строчкахъ я позволю себѣ описать нѣкоторые другіе способы полученія непрочной модификаціи сѣры голубого цвѣта, которые, мнѣ кажется, всѣ приводятъ къ убѣжденію въ правильности стараго мнѣнія о существованіи голубой сѣры. Зеленый же продуктъ, получаемый при реакціи сѣрнистыхъ металловъ съ хлористой сѣрой, вѣроятно, представляетъ смѣсь этой голубой модификаціи съ желтой, фиксированную на хлоридахъ, потому что безъ примѣси хлоридовъ получить зеленое вещество не удается. Привожу еще анализъ одного продукта, полученнаго изъ сѣрнистаго кадмія и хлористой сѣры безъ участія бензола или другого растворителя. Продуктъ представлялъ зеленый порошокъ со смѣсью кристалловъ сѣры и неизмѣненнаго желтаго CdS.

Найдено	Комбинація требуетъ:
$S = 46{,}02\%$	$CdCl_2 = 25{,}49\%$
$Cd = 38{,}67\%$	$CdS = 28{,}98\%$
$Cl = 9{,}50\%$	$S = 39{,}72\%$
$H_2O = 5{,}15\%$	$H_2O = 5{,}15\%$
$99{,}34\%$	$99{,}34\%$

1) Взято вещества, высушеннаго въ эксикаторѣ, 0,2855. Получено: $BaSO_4 = 0{,}9609$, $CdO = 0{,}1260$, потеря при высушиваніи около $110° = 0{,}0148$.

2) Взято вещества 0,9052. Въ водной вытяжкѣ помощью титрованія найдено хлора 0,0860.

Слѣдовательно, въ данномъ опытѣ реакція $S_2Cl_2 + CdS$ не дошла до конца, но зато въ прореагировавшихъ продуктахъ кромѣ $CdCl_2$ и S не было никакихъ другихъ веществъ.

Реакція CS_2 и $2S_2Cl_2$ въ присутствіи $AlCl_3$ и $CdCl_2$.

Въ 1894 году Мюллеромъ и Дюбуа былъ патентованъ способъ полученія CCl_4 дѣйствіемъ CS_2 на S_2Cl_2 въ присутствіи желѣзныхъ опилокъ или $FeCl_3$. Такъ какъ реакція протекаетъ съ выдѣленіемъ свободной сѣры по уравненію:

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S,$$

то я позволилъ себѣ повторить эти опыты, замѣнивъ Fe и $FeCl_3$ безцвѣтными хлоридами: $AlCl_3$ и $CdCl_2$. При нагрѣваніи жидкости съ сухими хлористыми металлами я замѣтилъ быстрое потемнѣніе $AlCl_3$ (чистаго) и рѣзкое позеленѣніе $CdCl_2$. Промытые бензоломъ хлориды эти отъ спирта становились безцвѣтными.

Тогда я нѣсколько видоизмѣнилъ опытъ: къ смѣси S_2Cl_2 и CS_2, нагрѣтой до начала кипѣнія CS_2, или къ смѣси, уже реагировавшей съ $AlCl_3$ и затѣмъ слитой съ бурой тягучей массы, я прибавлялъ порошокъ $AlCl_3$ и взбалтывалъ смѣсь. При этомъ иногда (особенно, если взятъ былъ свѣжерастертый $AlCl_3$ Кальбаума) появлялось изумрудно-зеленое окрашиваніе прозрачной жидкости, пропадавшее черезъ нѣсколько секундъ. Въ то же время на днѣ собиралась бурая тягучая масса, состоявшая изъ $AlCl_3$ и сѣры. Почти вся сѣра представляла разность, растворимую въ сѣроуглеродѣ, и послѣ промыванія этой жидкостью получался $AlCl_3$, растворимый въ водѣ съ небольшой мутью. Собранная на фильтрѣ и затѣмъ растворенная въ царской водкѣ, эта муть давала рѣзкую реакцію на H_2SO_4.

Въ одномъ опытѣ было взято 4,0 чистой S_2Cl_2, 10,0 сѣроуглерода и прибавлено 2,0 порошка Al_2Cl_6, приготовленнаго расти-

раньемъ одного куска. На нѣкоторое время жидкость пріобрѣла зеленый цвѣтъ, затѣмъ на днѣ колбочки собралась краснобурая полужидкая масса. Смѣсь нагрѣвалась затѣмъ при 80°—90° до улетученія всего CS_2. Послѣ охлажденія содержимое колбочки застыло въ кашицу желтыхъ кристалловъ съ бурой массой на днѣ. Кристаллы были смыты небольшимъ количествомъ бензола, промыты спиртомъ и высушены. Они оказались ромбической сѣрой. Вѣсъ ихъ равнялся 2,3 грм.

Бурая масса на днѣ колбы почти не поддавалась дѣйствію спирта. Вода извлекла изъ нея хлористый алюминій, оставивъ тягучую, оранжевую массу, похожую на пластическую сѣру, нерастворявшуюся въ спиртѣ, мало растворявшуюся въ бензолѣ и сѣроуглеродѣ и содержавшую 1,13% алюминіевой золы. Вѣсъ этой массы (сухой) равенъ былъ 2,6 грамма. Содержаніе сѣры было найдено 77,52%, взято вещества 0,5975 гр., получено $BaSO_4$ 3,6997 гр.). Отсюда видно, что вещество это является, вѣроятно, продуктомъ разрушенія водой особаго комплекса, состоящаго, между прочимъ, изъ хлористаго алюминія и сѣры.

Въ другомъ опытѣ я бралъ 45,0 S_2Cl_2, 45,0 CS_2 и 10,0 порошка $AlCl_3$. Когда на днѣ колбы собиралась густая красная масса, жидкая часть сливалась, къ остатку прибавлялся бензолъ; наступала реакція, сопровождавшаяся нагрѣваніемъ, быть можетъ, отъ дѣйствія избытка $AlCl_3$ на CCl_4 и C_6H_6, и въ колбѣ получались два красныхъ слоя жидкости, нижній болѣе темный. Отъ прибавленія большого количества хлороформа получался однородный красный растворъ, дававшій со спиртомъ новое отдѣленіе HCl и осадокъ S при стояніи.

Реакціи CS_2 въ присутствіи AlX_3 теперь только начинаютъ изучаться (работы Коновалова надъ CS_2 и галоидалкилами, работы Плотникова), и изслѣдованіе этого продукта представляетъ значительный интересъ тѣмъ болѣе, что здѣсь можно ожидать образованія красокъ, заключающихъ хромофорную группу углеродистую или сѣрнистую, такъ какъ окраска здѣсь не зависитъ отъ галоида (хлоръ).

Я-же позволяю себѣ сдѣлать только слѣдующія заключенія.

1) Какъ трактуетъ вышеупомянутый патентъ, реакція идетъ съ выдѣленіемъ свободной сѣры, которая въ случаѣ примѣненія $CdCl_2$ фиксируется въ видѣ зеленой модификаціи. Въ условіяхъ опыта, указанныхъ въ патентѣ, это явленіе замаскировано цвѣтомъ желѣза.

2) Ходъ реакціи нѣсколько измѣняется при употребленіи $AlCl_3$, но почти половина S и здѣсь осѣдаетъ въ ромбической модифика-

ціи. Передъ образованіемъ бураго второго продукта реакціи жидкость ненадолго принимаетъ зеленый цвѣтъ.

Предполагая и здѣсь тотъ же ходъ реакціи, какъ у сѣрнистыхъ металловъ и хлористой сѣры, слѣдуетъ сдѣлать заключеніе, что опытъ съ CS_2 и $AlCl_3$ позволяетъ имѣть и растворъ зеленой сѣры, или смѣси голубой сѣры съ желтой, на нѣсколько секундъ.

Реакція Каравесъ Жиля (Caraves Gil): реакція многосѣрнистаго аммонія съ горячимъ этиловымъ спиртомъ.

Въ 1894 году Жиль предложилъ реакцію на сѣру, состоящую въ слѣдующемъ: крѣпкій спиртъ (96°) нагрѣвается до кипѣнія и къ нему прибавляется нѣсколько капель раствора многосѣрнистаго натрія, калія, аммонія или кальція; почти тотчасъ-же появляется голубое или зеленоголубое окрашиваніе жидкости, пропадающее при прибавленіи щелочей и всѣхъ веществъ, дѣйствующихъ разрушительно на многосѣрнистыя соединенія. При охлажденіи окрашиваніе тоже исчезаетъ, но, если охлажденіе производится въ струѣ водорода, то при новомъ нагрѣваніи жидкости получается опять та же окраска.

Повторяя эти опыты, я убѣдился, что реакція К. Жиля очень чувствительна и постоянна. Я употреблялъ для этого водный растворъ многосѣрнистаго аммонія, какой употребляется въ анализѣ, или же свѣжеприготовленный спиртовой растворъ многосѣрнистаго аммонія; съ тѣмъ и съ другимъ реагентомъ результаты получаются одинаковые.

Если къ кипящему чистому спирту (99°,8 Кальбаума) прибавить нѣсколько капель раствора воднаго многосѣрнистаго аммонія, то послѣ короткаго періода коричневой окраски наступаетъ голубое или, при большемъ прибавленіи $(NH_4)_2S_m$, зеленое окрашиваніе, не пропадающее въ теченіе нѣсколькихъ минутъ. При охлажденіи наступаетъ обезцвѣчиваніе и выдѣляется осадокъ сѣры. Этотъ же осадокъ получается при разбавленіи водой зеленой жидкости, хотя ни водный растворъ многосѣрнистаго аммонія, ни смѣсь его со спиртомъ не даетъ осадка сѣры при разведеніи водой. Способность давать этотъ осадокъ появляется только съ того момента, когда жидкость окрасилась въ зеленый цвѣтъ, откуда можно сдѣлать заключеніе, что въ это время въ спиртовомъ растворѣ имѣется или очень непрочное цвѣтное тіосоединеніе, или, еще вѣроятнѣе, просто растворъ сѣры въ спиртѣ, такъ какъ охлажденіе жидкости вызываетъ

выпаденіе ея въ осадокъ. Относительно реакціи многосѣрнистаго аммонія съ алкоголями извѣстно, что спиртовой растворъ [1]) многосѣрнистаго аммонія въ присутствіи кислорода воздуха кромѣ сѣрноватистой соли и свободной сѣры даетъ еще и сѣрнистый этилъ. Отсюда ясно, что появленіе свободной сѣры при реакціи К. Жиля есть результатъ этерификаціонной реакціи между спиртомъ и односѣрнистымъ аммоніемъ, и только формально реакція напоминаетъ дѣйствіе на $(NH_4)_2S_m$ кислотъ или окислителей (воздухъ). Хлороформъ и бензолъ не извлекаютъ изъ зеленой жидкости цвѣтнаго вещества (при прибавленіи ихъ и разбавленіи водой).

Такъ какъ извѣстно, что ацетонъ даетъ съ желтымъ сѣрнистымъ аммоніемъ соединеніе $(C_3H_6S_2)_2$ (duplodithioaceton), т. е. дѣйствуетъ тоже разрушительно на многосѣрнистый аммоній, то я произвелъ реакцію К. Жиля также и съ ацетономъ. Результатъ получался совершенно такой же, какъ въ случаѣ спирта: горячій ацетонъ съ воднымъ многосѣрнистымъ аммоніемъ давалъ голубое или зеленое окрашиваніе, пропадавшее при охлажденіи, при нагрѣваніи появлявшееся опять.

Способность отщеплять сѣру отъ многосѣрнистаго аммонія, повидимому, свойственно многимъ органическимъ соединеніямъ. Такъ, формалдегидъ быстро даетъ бѣлую муть, трудно осѣдающую: паралдегидъ даетъ бѣлый осадокъ въ растворѣ многосѣрнистаго аммонія, собирающійся въ желтые хлопья; хлопья эти нацѣло растворялись въ CS_2 и послѣ перекристаллизовки изъ бензола оказались ромбической сѣрой.

Отношеніе паралдегида къ сѣрнистому аммонію я испыталъ по поводу сообщенія Ваххузена, появившагося въ 1897 г. въ Pharmaceutische Zeitung. Сообщеніе это касалось дѣйствія паралдегида на водный растворъ іодистаго калія, изъ котораго паралдегидъ способенъ вытѣснять іодъ, подобно энергичнымъ окислителямъ. Реакція идетъ очень легко, іодъ можно выдѣлить изъ жидкости хлороформомъ или сѣроуглеродомъ. Изслѣдованіе паралдегида показало мнѣ, что въ немъ не было ни перекиси водорода, ни свободныхъ кислотъ, которымъ-бы можно было приписать дѣйствующую роль въ реакціи. Правда, реакція идетъ далеко не количественно, потому что небольшой кусочекъ $Na_2S_2O_3$, достаточный для поглощенія іода, уже останавливаетъ реакцію, и выдѣленія іода больше не замѣчается. Если причина этого явленія не заключается все-таки въ

---

[1]) Wetherill. *1865*. Dammer. Anorg. Chemie, II. 2.

какой-нибудь примѣси паралдегида, то по аналогіи съ образованіемъ сѣрнистаго этила изъ спирта и $(NH_4)_2S_m$ возможно и здѣсь предположить образованіе непрочнаго іодюра изъ паралдегида и KJ по типу этерификаціонныхъ реакцій. Это побочное замѣчаніе я позволилъ себѣ сдѣлать въ виду очень рѣзкой парадоксальности описанной Ваххузеномъ реакціи.

Что-же касается реакціи многосѣрнистаго аммонія со спиртомъ и ацетономъ, то объясненіе зеленаго окрашиванія при этой реакціи слѣдуетъ искать, мнѣ кажется, въ отщепленіи свободной сѣры и переходѣ ея въ растворъ въ видѣ зеленой или голубой модификаціи.

Опытъ Вёлера съ сѣроводородной водой.

Образованіе голубого вещества при смѣшеніи раствора хлорнаго желѣза съ сѣроводородной водой легко наблюдать при соблюденіи нѣкоторыхъ предосторожностей. При употребленіи очень слабыхъ растворовъ легко получить голубоватый цвѣтъ мутныхъ средъ отъ взвѣшенной желтой сѣры, не имѣющій ничего общаго съ веществомъ Вёлера; поэтому растворы хлорнаго желѣза должны быть не свѣтлѣе медово-желтаго цвѣта въ 30,0-граммовой колбочкѣ. Сѣроводородная вода должна быть насыщена хорошо, иначе опытъ часто не выходитъ. При быстромъ прибавленіи 8—10 объемовъ сѣроводородной воды къ раствору хлорнаго желѣза появляется яркое синее до свѣтлоголубого окрашиваніе прозрачной жидкости; черезъ 2—5 секундъ цвѣтъ пропадаетъ, и пробирка заполняется бѣлой мутью сѣры. Если растворъ хлорнаго желѣза въ 30,0 гр. колбочкѣ имѣетъ винно-желтый цвѣтъ (цвѣтъ саксонскаго топаза), то цвѣтъ жидкости послѣ прибавленія H_2S въ первый моментъ бываетъ почти фіолетовый, быстро переходящій затѣмъ въ синій, голубой до полнаго исчезанія. При еще болѣе крѣпкихъ растворахъ, или при погруженіи кусочка Fe_2Cl_6aq въ сѣроводородную воду, можно яснѣе наблюдать первичное фіолетовое окрашиваніе, подобное окрашиванію отъ $FeCl_3$ и $Na_2S_2O_3$. Поэтому можно-бы было приписать окрашиваніе появленію непрочной соли окиси желѣза (сѣрноватистой при $Na_2S_2O_3$, гидрата Fe_2S_3 при H_2S). Но противъ этого говоритъ во 1-хъ то, что фіолетовый цвѣтъ появляется только въ 1-й моментъ реакціи, когда онъ можетъ получиться отъ смѣшенія желтаго или оранжеваго окрашиванія отъ избытка $FeCl_3$ съ кореннымъ синимъ окрашиваніемъ, держащимся въ теченіе слѣдующихъ секундъ, а часто появляющимся и первично. Во вторыхъ предпо-

ложить существованіе синей и даже фіолетовой соли окиси желѣза Fe_2S_3aq нѣтъ основанія, потому что гидратъ Fe_2S_3 былъ полученъ Берцеліусомъ и имѣетъ буро-черный или черный цвѣтъ. Поэтому и удержалось пока только объясненіе Вёлера для этой реакціи.

Пробуя пропускать H_2S въ спиртовой растворъ гидрата Fe_2Cl_6 я получалъ бурый осадокъ и непрочное, сначала фіолетовое, затѣмъ синее, окрашиваніе, скоро замѣнявшееся мутью сѣры. Бурый осадокъ сравнительно дольше держался на днѣ сосуда и, вѣроятно, представлялъ изъ себя гидратъ Fe_2S_3, получаемый, по Берцеліусу, дѣйствіемъ соли окиси желѣза на сѣрнистую щелочь.

По предписанію Вёлера растворъ хлорнаго желѣза смѣшивается съ 50—100 объемами сѣроводородной воды; если это и удобно для крѣпкихъ растворовъ $FeCl_3$, то совершенно излишне для слабыхъ, гдѣ достаточно и меньшаго количества сѣроводородной воды. Но за то при такомъ сильномъ разведеніи убѣдительнѣе кажется невозможность окраски желѣзной солью, потому-что яркость окраски ея должна быть еще сильнѣе, чѣмъ у $Fe(CNS)_3$, что едва-ли вѣроятно для гидрата Fe_2S_3.

Позднѣе Вёлера занимался этой реакціей Фогель, который употреблялъ свѣжеприготовленную сѣроводородную воду и растворъ хлорнаго желѣза и получалъ осѣданіе непрочной голубой сѣры. Мнѣ не пришлось видѣть, чтобы получался именно голубой осадокъ, развѣ только передъ самымъ исчезаніемъ цвѣта можно приписать этотъ цвѣтъ осадку, все же остальное время глазу кажется, что цвѣтъ принадлежитъ прозрачной жидкости.

Замѣнить $FeCl_3$ другими окислителями не удается. Опыты съ $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(ClO)_2$, H_2O_2 и $Ce(SO_4)_2$ не дали голубого вещества.

Безъ результата также были опыты съ пропусканіемъ H_2S въ бензолъ, содержащій въ растворенномъ видѣ галоиды, загустѣвшее на воздухѣ терпентинное масло и гидратъ хлорнаго желѣза, суспендированный при помощи небольшого количества спирта.

Опыты Нёлльнера [1]).

Нёлльнеръ нашелъ, что голубая модификація сѣры можетъ еще получаться при прокаливаніи одного роданистаго калія или смѣси его съ ѣдкимъ кали. Масса дѣлается сначала краснобурой, затѣмъ голубой или синей, и при охлажденіи цвѣтъ пропадаетъ.

При повтореніи этого опыта я получилъ слѣдующіе результаты.

---

[1]) Lieb. Ann. 108.

Если сплавлять на голомъ огнѣ роданистый калій, то сначала масса плавится, пріобрѣтаетъ красноватый цвѣтъ, затѣмъ начинаетъ пузыриться и на мѣстѣ пузырей вспыхиваютъ огоньки слабофіолетоваго цвѣта. Такъ какъ при этомъ слышится запахъ SO_2, то, вѣроятно, происходитъ частичное выгораніе сѣры. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи вспышки прекращаются, и вплоть до краснаго каленія KCNS остается безъ перемѣны. Одновременно съ появленіемъ огоньковъ масса пріобрѣтаетъ въ началѣ индиговосиній, затѣмъ зеленый цвѣтъ, а съ прекращеніемъ вспыхиваній цвѣтъ совершенно пропадаетъ. По охлажденіи масса вся растворяется въ водѣ, растворъ даетъ рѣзкую реакцію на HCNS, но не даетъ реакцій на H_2S, HCN и не мутится отъ HCl. Кромѣ того, нужно замѣтить, что вспыхиваніе бываетъ очень несильное, какъ будто только малая часть вещества подвергается разложенію. Единственное понятное объясненіе реакціи будетъ въ предположеніи о частичномъ выгораніи S изъ KCNS насчетъ кислорода воздуха:

$$KCNS + O = KCNO + S$$

и

$$S + O_2 = SO_2$$

Въ продуктахъ реакціи, такимъ образомъ, не находится ни сѣры, ни сульфидовъ. Требуется только обнаружить еще въ этихъ продуктахъ слѣды KCNO.

Гораздо энергичнѣе идетъ реакція при сплавленіи KCNS съ ѣдкой щелочью. Если сплавлять KCNS съ ѣдкимъ натромъ Кальбаума (изъ натрія), то масса сначала плавится и краснѣетъ, распространяя запахъ амміака; затѣмъ начинается довольно бурное шипѣніе сплава и, если въ это время протянуть надъ сплавомъ газовое пламя, брызги каліевой соли окрашиваютъ его въ свойственный каліевымъ солямъ цвѣтъ и при этомъ освѣщеніи красный сплавъ кажется яблочно-зеленымъ. Въ то же время отъ сплава начинаютъ сыпаться искры. Если въ это время прекратить нагрѣваніе и убрать пламя, реакція наступаетъ сама собой, масса дѣлается индиговосиней, начинаетъ фосфоресцировать фіолетовымъ цвѣтомъ, симулируя пламя сѣры, и надъ чашкой взлетаетъ цѣлый фейерверкъ искръ [1]. Явленіе длится сравнительно долго, потомъ исчезаетъ синій цвѣтъ массы, пропадаетъ фосфоресценція, и масса застываетъ со слабожелтымъ цвѣтомъ. Вода растворяетъ сплавъ, оставляя легкую муть сѣры. Растворъ съ HCl выдѣляетъ обильно газъ, слабо пахнущій

[1]) Опытъ этотъ довольно демонстративенъ и, кажется, совершенно безопасенъ.

SO_2, слѣдовательно, представляющій главнымъ образомъ CO_2; при этомъ выпадаетъ еще муть S. Реакціи на HCN сплавъ не даетъ, на HCNS даетъ рѣзкую реакцію, на H_2S даетъ слабую реакцію. Но образованіе сульфидовъ (или полисульфидовъ) при этой реакціи обнаружилось еще полученіемъ въ одномъ опытѣ FeS, когда употреблявшійся для работы KOH содержалъ немного $Fe(OH)_3$. Принимая въ разсчетъ еще бурное выдѣленіе NH_3 при началѣ нагрѣванія, можно выразить реакцію такимъ уравненіемъ:

$$KCNS + 3KOH = NH_3 + K_2CO_3 + K_2S$$

Рядомъ съ этимъ идетъ частичное разложеніе одного KCNS и выдѣляющаяся S обусловливаетъ своимъ горѣніемъ свѣтовые феномены и только отчасти остается въ видѣ полисульфида или тіосульфата.

Обѣ реакціи производятъ впечатлѣніе неполныхъ реакцій и обѣ нуждаются въ болѣе обстоятельномъ изученіи. Но фактъ образованія синей окраски при нагрѣваніи KCNS несомнѣненъ и притомъ въ условіяхъ, гдѣ можно ждать выдѣленія свободной S и гдѣ на самомъ дѣлѣ наблюдается горѣніе S. Воздерживаясь отъ болѣе подробныхъ заключеній, укажу только на сходство опыта Нёлльнера съ процессомъ ультрамариноваго производства по отношенію къ роли сѣры.

Опытовъ Гейтнера, о которыхъ я упоминалъ въ ранѣе опубликованной замѣткѣ, я не повторялъ во всѣхъ подробностяхъ. Сѣра съ водой въ запаянной трубкѣ при 150° не дала мнѣ голубой жидкости. Пробуя вести реакцію безъ давленія, именно, нагрѣвая S съ растворомъ $CaCl_2$ до 180° и съ растворомъ $ZnCl_2$ до 160°, я не получилъ ожидаемаго результата. Въ растворахъ $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ сѣра даетъ при нагрѣваніи запахъ SO_2. Отсюда вѣроятно, что для удачи опыта необходимы большія давленія и что реакція Гейтнера носитъ характеръ обратимой реакціи. Если при дѣйствіи S на воду получится SO_2 и H_2S, или же, если нагрѣвать по Гейтнеру сѣроводородную воду до 200°, то могутъ имѣть мѣсто слѣдующія реакціи:

1) $2H_2O + 3S = 2H_2S + SO_2$ и 2) $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + S_3$, а во второмъ случаѣ диссоціація H_2S и эти же двѣ реакціи.

О реакціи тіосоединеній съ хлорнымъ желѣзомъ и окислителями.

Хлорное желѣзо для тіосоединеній является такимъ-же общимъ цвѣтовымъ реагентомъ, какъ и для феноловъ. По отношенію

къ этому реагенту всѣ тіосоединенія могутъ быть раздѣлены на три группы. Къ первой группѣ относятся такія соединенія, которыя съ хлорнымъ желѣзомъ даютъ окрашиваніе, зависящее отъ образованія соли окиси желѣза, часто очень непрочной и быстро разлагающейся съ выдѣленіемъ свободной сѣры. Сюда относятся роданистыя соединенія, сѣрноватистая кислота и, можетъ быть, многія органическія тіокислоты. Ко второй группѣ слѣдуетъ отнести такія соединенія, которыя съ хлорнымъ желѣзомъ или другими окислителями даютъ новое вещество, содержащее въ составѣ своемъ сѣру въ роли хромофорной группы. Сюда относятся тіодифениламинъ и продукты дѣйствія сѣры на ароматическіе діамины и діамидодифениламинъ и диметилдіамидодифениламинъ, дающій при этой реакціи метиленовую синьку. Далѣе сюда-же относятся нѣкоторыя, менѣе извѣстныя соединенія, напр. фенилтіокарбизинъ

$$C_6H_4\begin{cases} NH.N \\ \quad\quad \| \\ S-CH \end{cases}$$

, дающій пигментъ съ KClO, тіонафтенъ,

$$\text{(бензольное кольцо, конденсированное с кольцом } CH=CH-S\text{)}$$

,

дающій съ $FeCl_3$ фіолетовый пигментъ, съ $Ca(ClO)_2$ зеленое и затѣмъ фіолетовое окрашиваніе. Къ третьей группѣ слѣдуетъ отнести такія соединенія, которыя не подходятъ подъ первыя двѣ рубрики, какъ напр., меркаптаны, тіоанилинъ и водный растворъ сѣроводорода въ реакціи Вёлера съ полученіемъ голубой сѣры. Можетъ быть, во многихъ случаяхъ здѣсь и получаются промежуточныя тіокраски, но относительно реакціи этиловаго меркаптана съ алкогольнымъ растворомъ хлорнаго желѣза (голубое окрашиваніе) позволительно думать, что тутъ имѣется частичное отпаденіе сѣры, какъ и въ опытѣ Вёлера съ сѣроводородомъ. Какъ-бы не разсматривался меркаптанъ: какъ тіоалкоголь или какъ эфиръ сѣроводородной кислоты, въ немъ есть большое сходство съ H_2S по отношенію къ солямъ тяжелыхъ металловъ, на что обращалъ вниманіе Кольбе въ своемъ руководствѣ [1]; эта близость меркаптана къ H_2S даетъ основаніе къ вышеприведенному объясненію реакціи съ $FeCl_3$. Меркаптанъ по Ратке даетъ голубое окрашиваніе съ $FeCl_3$; точно такъ же относятся α-и β-тіомолочныя кислоты. Большинство же тіосоединеній даетъ красное или фіолетовое окрашиваніе, подобно $Na_2S_2O_3$. Во всѣхъ случаяхъ отъ дѣйствія хлорнаго желѣза или получается продуктъ окисленія безъ отпаденія сѣры, или то и другое вмѣстѣ, т. е. и выпаденіе сѣры и рядомъ

[1]) Kolbe, Lehrbuch der organisch. Chemie. I. *1854*.

съ этимъ образованіе продукта, содержащаго сѣру. Получается или не получается, прежде появленія свободной S, всякій разъ желѣзная соль тіосоединенія — обыкновенно невозможно бываетъ рѣшить, и только остается по сходству явленія съ опытомъ Вёлера искать причину голубого окрашиванія отъ $FeCl_3$ съ тіосоединеніями во временномъ переходѣ отщепившейся сѣры въ голубую модификацію. Кромѣ того нужно замѣтить, что далеко не всѣ тіосоединенія испытаны по отношенію къ $FeCl_3$.

Сѣра въ качествѣ хромофорной группы химическихъ соединеній.

Если голубая модификація сѣры очень непрочна въ свободномъ видѣ, въ растворѣ и въ фиксированномъ на хлоридахъ состояніи, то она, повидимому, можетъ представить изъ себя стойкую хромофорную группу, будучи фиксирована въ молекулѣ химическихъ соединеній. Понимая слово «хромофоръ» въ смыслѣ вообще причины окраски, а не въ узкомъ смыслѣ, выработанномъ для органическихъ красокъ, нужно на первомъ планѣ въ ряду такихъ соединеній поставить ультрамаринъ. Начиная съ Эльснера, который видѣлъ причину окраски ультрамарина въ соединеніи FeS съ многосѣрнистымъ натріемъ, всѣ послѣдующіе химики, основываясь на данныхъ анализа и ходѣ искусственнаго производства ультрамарина, видѣли причину окраски голубого и зеленаго ультрамарина въ той или другой сѣру содержащей группѣ: одни приписывали главную роль сѣрнистому натрію, другіе— сѣрноватистой соли, третьи—просто сѣрѣ, не придавая значенія ея связи въ соединеніи. Даже попытки объяснить окраску особенностями силикатнаго ядра сводились къ признанію въ ультрамаринѣ сѣроокиси кремнія (Р. Рикманъ, 1878 г.). В. Штейнъ (1871) признавалъ существенной частью въ ультрамаринѣ сѣрнистый алюминій и объяснялъ окраску съ точки зрѣнія знаменитыхъ теорій Гёте объ образованіи цвѣта смѣшеніемъ чернаго съ бѣлымъ, тьмы со свѣтомъ.

Оставаясь на почвѣ фактовъ, слѣдуетъ только отмѣтить, что къ дѣйствію кислотъ и другихъ химическихъ дѣятелей ультрамаринъ относится, какъ смѣсь силиката съ полисульфидомъ, и что всякое разрушеніе полисульфида уничтожаетъ цвѣтъ ультрамарина, взамѣнъ чего выдѣляется сѣра. На этомъ основаніи, мнѣ кажется, сѣра и должна быть признана хромофорнымъ ингредіентомъ ультрамарина, въ какой-бы связи она въ немъ ни была, и это, наряду съ другими фактами, можетъ служить подтвержденіемъ существованія голубой молекулы сѣры. Въ химіи ультрамарина такъ много еще неясныхъ

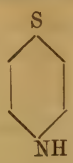
вопросовъ, что трудно систематически черезъ всѣ факты провести теоретическое объясненіе, не предпринявъ новыхъ обширныхъ экспериментовъ. Повидимому, какъ въ образованіи первичнаго, зеленаго, такъ, въ особенности, и въ образованіи болѣе цѣннаго, вторичнаго продукта, голубого ультрамарина, принимаютъ участіе энергичные пирогенетическіе процессы, подобные процессамъ въ запаянныхъ трубкахъ Гейтнера, или плавильному процессу Нёлльнера, о которыхъ я упоминалъ выше. Этимъ путемъ и удается уплотнить, или закрѣпить въ соединеніи голубую молекулу сѣры. Впрочемъ предположеніе о такой роли сѣры въ ультрамаринѣ высказывалось очень опредѣленно тѣмъ же Нёлльнеромъ.

Вторымъ соединеніемъ, гдѣ можно считать присутствіе голубой сѣры въ качествѣ хромофора, слѣдуетъ назвать соединеніе S_2O_3, которое вначалѣ, до работъ Вебера, считалось просто растворомъ S въ SO_3. Это соединеніе очень легко выдѣляетъ свободную сѣру, причемъ замѣчается таже смѣна цвѣтовъ голубого, зеленаго и коричневаго, какъ при многихъ другихъ случаяхъ выдѣленія свободной сѣры, при реакціи К. Жиля или при раствореніи въ салициловомъ алдегидѣ зеленой сѣры отъ реакціи CdS съ S_2Cl_2. Химическая самостоятельность S_2O_3, повидимому, установлена, поэтому и можно вещество причислить къ ряду соединеній сѣры, гдѣ голубое ея видоизмѣненіе сравнительно прочно закрѣплено. Изъ числа неорганическихъ соединеній сѣры, имѣющихъ прочную голубую окраску, слѣдуетъ еще отмѣтить недавно полученное А. Штокомъ и М. Бликсомъ голубое соединеніе боръ-имида $B_2(NH)_3$ съ сульфаммоніемъ Муассана (1901).

Обращаясь къ разсмотрѣнію окраски органическихъ тіосоединеній, слѣдуетъ сказать, во-первыхъ, что разсмотрѣнію не могутъ подлежать тѣ соединенія, гдѣ относительно хромофорныхъ группъ возможно сомнѣніе, которой изъ нихъ приписать окраску тіосоединенія, напр. продуктъ дѣйствія нитропруссиднаго натрія на сѣрнистыя щелочи, гдѣ возможно объяснять окраску и ціанистымъ соединеніемъ желѣза. Во вторыхъ, слѣдуетъ отмѣтить, что всѣ углеродистыя тіосоединенія или не окрашены вовсе, или, если окрашены, то обыкновенно въ яркій голубой или зеленый цвѣтъ, рѣже въ фіолетовый, красный или бурый. Типомъ этихъ красокъ является метиленовая синька, относительно которой уже сложилось мнѣніе, что хромофоромъ въ ней является сѣру-содержащее ядро. Нѣцкій [1]) по поводу класса

[1]) Нѣцкій. Химія органическихъ красящихъ веществъ. Переводъ Шапошникова и Оглоблина.

тіазиновъ и тіазоновъ, куда относится метиленовая синька, выражаетъ сомнѣніе, чтобы хромофоромъ здѣсь была группа



и приписываетъ роль хромофора хинондиимидной группѣ, какъ у класса индаминовъ.

Атомъ сѣры, по мнѣнію названнаго автора, способствуетъ только прочности частицы; впрочемъ, онъ существенно измѣняетъ характеръ пигмента.

Какъ видно изъ этихъ словъ, даже иное объясненіе хромофора въ метиленовой синькѣ, не признающее главной роли за сѣру содержащимъ кольцомъ, вынуждено признать замѣтную роль атома сѣры въ построеніи пигмента. И, можетъ быть, не будетъ преувеличеніемъ видѣть въ атомѣ сѣры просто голубой ингредіентъ пигмента, вызывающій въ группѣ тіазиновъ преобладаніе цвѣтовъ фіолетоваго конца спектра. Нѣкоторыя отрывочныя данныя, повидимому, указываютъ на необычную связь сѣры въ метиленовой сини, именно на способность этого вещества при окисленіи отщеплять сѣру въ видѣ H_2SO_4, тогда какъ меркаптаны, $(C_6H_5)_2S$, тіодифениламинъ даютъ продукты вродѣ $(C_6H_5)SO_2$, или же продукты, заключающіе группу $>SO$. Впрочемъ реакція эта мало прослѣжена, а также свойственна и нѣкоторымъ нецвѣтнымъ тіосоединеніямъ, и тіотетрапиридину. Изъ цвѣтныхъ тіосоединеній извѣстенъ еще описанный Герцфельдеромъ (1896 г.) зеленый тіонафталинъ

```
        CH    C
          C  /|\
   CH/      / | \CH
    |     |   S   |
   CH\      \ | /CH
          C  \|/
        CH    C
```
,

который отличается малой растворимостью въ большей части растворителей. Въ 1899 г. Казелла и K^0 патентировали способъ полученія тіокрасокъ изъ амидофеноловъ и S_2Cl_2 при послѣдующей обработкѣ HCl. Пигменты по большей части синіе или черные.—Но безспорными пигментами съ атомомъ сѣры въ роли хромофорной группы являются ароматическіе тіокетоны голубого цвѣта, напр., тіобензофенонъ. Эти соединенія еще болѣе говорятъ за способность атома сѣры соединяться въ голубую молекулу съ другими комплексами атомовъ.

Я коснулся окраски тіосоединеній, чтобы обратить вниманіе на обширность задачи изученія условій и возможности существованія голубой молекулы сѣры.

Въ заключеніе позволю себѣ сдѣлать краткое резюме всего сказаннаго.

1) Много фактовъ говоритъ въ пользу того, что существуетъ особая модификація сѣры, голубого или (въ смѣси съ желтой?) зеленаго цвѣта, очень непрочная, могущая только существовать при особаго рода фиксаціи на хлоридахъ, въ моментъ выдѣленія изъ соединеній при нѣкоторыхъ реакціяхъ и въ прочнофиксированномъ состояніи въ нѣкоторыхъ неорганическихъ, а, можетъ быть, и органическихъ соединеніяхъ.

2) Среди условій образованія этого видоизмѣненія сѣры слѣдуетъ отмѣтить въ особенности такія, гдѣ имѣются, повидимому, явленія диссоціаціи или явленія очень неполно идущихъ реакцій: опыты К. Жиля съ многосѣрнистымъ аммоніемъ и спиртомъ, такъ же и съ ацетономъ, опыты Нёлльнера съ прокаливаніемъ KCNS и, въ особенности, опыты Гейтнера въ запаянныхъ трубкахъ. Послѣдніе опыты обѣщаютъ дать интересныя данныя при повтореніи ихъ съ точки зрѣнія правила фазъ.

3) О строеніи голубой молекулы сѣры нельзя сказать ничего опредѣленнаго. Опыты съ CdS и S_2Cl_2, а также опыты Гейтнера и самый цвѣтъ вещества, указываютъ, повидимому, на озоноидный характеръ молекулы (S_3). Вѣроятно, приготовленіе чистаго тѣла встрѣтитъ тѣ же трудности, какъ и полученіе чистаго озона.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

314. Новый типъ стклянокъ для промыванія и сушенія газовъ.

В. Тищенко.

Стклянки для промыванія и сушенія газовъ принадлежатъ къ числу самыхъ употребительныхъ лабораторныхъ аппаратовъ и потому такъ часто направляется на нихъ изобрѣтательность химиковъ. Въ любомъ подробномъ каталогѣ химическихъ аппаратовъ можно найти много разнообразныхъ образцовъ этихъ стклянокъ отъ самыхъ

простыхъ до очень сложныхъ, претендующихъ на особо интенсивное дѣйствіе. Первыя по большей части неудобны тѣмъ, что для снаряженія ихъ требуются деревянныя или каучуковыя пробки; послѣднія, благодаря сложности конструкціи, требуютъ большой аккуратности въ обращеніи: во первыхъ, онѣ очень ломки, а во вторыхъ у большинства изъ нихъ имѣются важныя пришлифованныя части. Стоитъ щелочи попасть въ шлифъ и черезъ нѣсколько дней невозможно открыть стклянку. Послѣднихъ недостатковъ не лишены и наиболѣе употребительныя въ лабораторной практикѣ Дрекселя.

Предлагая еще новую конструкцію стклянки для промыванія и сушенія газовъ, я рѣшаюсь это сдѣлать лишь потому, что въ ней есть кое что своебразное и что на опытѣ стклянки этой конструкціи оказались весьма удобными. Состоитъ она въ слѣдующемъ (рис. 1). Стклянка безъ горла съ двумя днами, какъ боченокъ, раздѣляется внутренней стеклянной перегородкой на двѣ половины, сообщающіяся между собою небольшимъ отверстіемъ у самаго дна. Для впуска и выхода газа въ каждой половинѣ, у самаго верхняго дна, припаяно по трубкѣ.

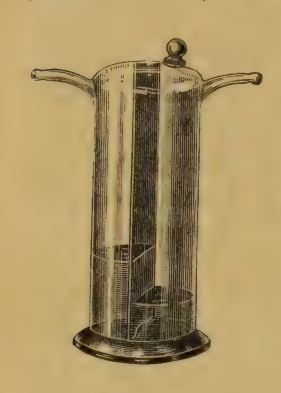


Рис. 1.

Жидкость наливается на $^1/_4$ высоты стклянки. Газъ входитъ въ одну половину (все равно— которую), выдавливаетъ жидкость, а за нею и самъ проходитъ въ другую, подымается сквозь весь столбъ жидкости и черезъ вторую трубку выходитъ наружу. Чтобы удобнѣе было наливать жидкость, мыть стклянку и пр., на верхнемъ днѣ можно дѣлать небольшое горло съ пришлифованной пробочкой.

Устроенныя такимъ образомъ стклянки 1) просты по конструкціи и потому не дороги; 2) не ломки и устойчивы; 3) не имѣютъ важныхъ пришлифованныхъ частей; 4) имѣютъ достаточно большую поверхность прикосновенія газа съ жидкостью, и 5) отличаются тѣмъ цѣннымъ свойствомъ, что газъ можно пускать въ нихъ въ любомъ направленіи: ни вытѣсненіе жидкости, ни обратное пересасываніе ея изъ стклянки невозможны.

Благодаря этому новыя стклянки можно съ удобствомъ употреблять, какъ предохранительныя стклянки вмѣсто двухъ соединенныхъ навстрѣчу другъ другу стклянокъ Дрекселя, вмѣсто вельтеровскихъ воронокъ, ртутныхъ клапановъ и т. д.

Подобнаго же рода стклянки съ перегородкою можно примѣнить и для сушенія газовъ твердыми веществами ($CaCl_2$, KHO, натристой известью и пр.). Въ этомъ случаѣ (рис. 2) нижнее дно замѣняется широкой пришлифованной пробкой; слегка смазанная вазелиномъ или лучше ланолиномъ пробка эта держитъ отлично, а шлифъ при твердыхъ веществахъ не опасенъ. Передъ обыкновенными хлоркальціевыми столбиками эти стклянки имѣютъ то преимущество, что снаряжаются быстро, не требуя просверленныхъ пробокъ и газоотводныхъ трубокъ, и со стклянками для жидкостей одинаковаго размѣра могутъ соединиться просто каучуковыми смычками, что весьма облегчаетъ составленіе сложныхъ приборовъ (рис. 3). Стклянки того и другаго сорта

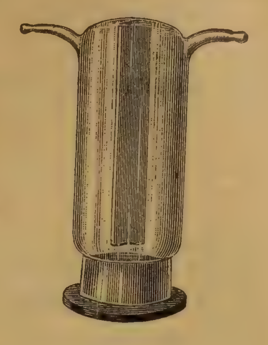


Рис. 2.

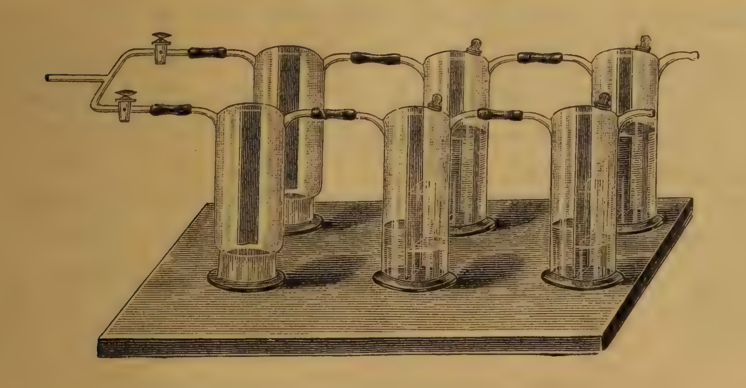


Рис. 3.

трехъ размѣровъ — 100, 250 и 400 к. с. — можно получать въ магазинѣ Общества Стекл. производства И. Ритингъ въ С.-Петербургѣ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

315. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса веществъ въ жидкомъ состояніи.

В. А. Кистяковскаго.

Этьёзъ-Рамзаевскій методъ опредѣленія молекулярнаго вѣса жидкостей по капиллярному коэффиціенту [1]) получилъ сравнительно малое распространеніе среди изслѣдователей въ области органической химіи. Моя статья представляетъ попытку теоретическаго и опытнаго упрощенія этого метода.

Сравнительно легко найти теоретическія основанія тому, что величина $\frac{\gamma V^{\frac{2}{3}}}{T_{\text{cor.}}}$ должна быть одной и той же для всѣхъ неассоціированныхъ жидкостей при однѣхъ и тѣхъ кореспондирующихъ температурахъ [2]) ($T_{\text{cor.}}$). γ обозначаетъ капиллярный коэффиціентъ, выраженный въ динахъ, отнесенный къ единицѣ окружности капилляра, т. е. $\gamma = \frac{1}{2} hr\rho g$; h — высота подъема въ капиллярѣ, r обозначаетъ его радіусъ; ρ плотность жидкости [3]); g величина земного ускоренія въ сантиметрахъ въ секунду; V обозначаетъ молекулярный объемъ. Величину $\frac{\gamma V^{\frac{2}{3}}}{T_{\text{cor.}}}$ назовемъ [4]) Rm и получимъ:

$$\frac{\gamma V^{\frac{2}{3}}}{T_{\text{cor.}}} = Rm,$$

---

[1]) Быть можетъ своевременно замѣнить терминъ капиллярная постоянная терминомъ капиллярный коэффиціентъ, какъ это сдѣлано для діэлектрической постоянной.

[2]) При температурахъ, составляющихъ одну и ту же долю критической температуры, причемъ, конечно, счетъ ведется отъ абсолютнаго нуля, т. е. къ наблюдаемой температурѣ прибавляется 273°.

[3]) Точнѣе, вмѣсто ρ, нужно брать плотность жидкости безъ плотности пара; но въ предѣлахъ температуръ, нами изслѣдованныкъ, послѣдней можно пренебречь, какъ это дѣлаетъ и Рамзай.

[4]) Rm напоминаетъ намъ прародителя этой величины газовую константу R и вмѣстѣ съ тѣмъ имя Ramsay.

что читается: *при кореспондирующихъ температурахъ энергія поверхностнаго натяженія, дѣленная на соотвѣтствующую абсолютную температуру для всѣхъ неассоціированныхъ жидкостей одна и та же величина.*

Здѣсь я позволю обратить вниманіе на существенное отличіе предлагаемаго и Рамзаевскаго уравненія:

$$\frac{\gamma V^{\frac{2}{3}}}{T_k - T - d} = K,$$

гдѣ K обозначаетъ постоянную величину для неассоціированныхъ жидкостей, равную 2,12; T_k обозначаетъ критическую температуру; T обозначаетъ температуру опыта; d обозначаетъ опытно находимую величину, близкую къ 6°. Предлагаемое уравненіе не касается измѣненія величины $\gamma V^{\frac{2}{3}}$, т. е. энергіи поверхностнаго натяженія съ температурой. Рамзаевское же уравненіе уже рѣшаетъ этотъ вопросъ по существу. Быть можетъ этимъ и объясняется возможность, которую я покажу въ статьѣ, касающейся теоріи самаго явленія, связать постоянство величины Rm для одной и той же кореспондирующей температуры, но для разныхъ жидкостей, съ извѣстнымъ Ванъ-деръ-Ваальсовскимъ уравненіемъ:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT;$$

невозможность-же сдѣлать это для Этьёзъ-Рамзаевской величины K слѣдуетъ изъ замѣчательнаго изслѣдованія о капиллярныхъ явленіяхъ самаго Ванъ-деръ-Ваальса [1]).

Сравнивая предлагаемое и Рамзаевское уравненіе получаемъ, что

$$Rm = K\left(\frac{T_k - d}{T_{cor.}} - 1\right).$$

Приведенное выраженіе показываетъ, что вновь предлагаемое уравненіе можетъ быть выведено изъ Рамзаевскаго, если принять величину $\frac{T_k - d}{T_{cor.}}$ постоянной для данной кореспондирующей температуры, для которой $\frac{T_k}{T_{cor.}}$ завѣдомо постоянно. Очевидно постоян-

---

[1]) Z. für ph. Ch. 13, 657 (*1894*).

ство величины Rm находится въ зависимости отъ постоянства K для различныхъ жидкостей, но при одной и той же кореспондирующей температурѣ.

Остановимся теперь на какой-либо опредѣленной точкѣ изотермъ. Я выбралъ для этого температуру кипѣнія фтористаго бензола при давленіи 760 мм. Причина, почему выбранъ именно фтористый бензолъ, очевидна для изучавшихъ работы Юнга и Рамзая [1]), Юнга и Томаса [2]), касающіяся основныхъ данныхъ P, V и T для различныхъ веществъ въ жидкомъ и газообразномъ состояніи. Выбранная точка характеризуется слѣдующими данными $\frac{T}{T_k} = 0{,}64$ и $\frac{P}{P_k} = 0{,}02241$ ($P = 760$ мм., а P_k обозначаетъ критическое давленіе) и $\frac{V}{V_k}$ для жидкой фазы [3]) $= 0{,}37$ (V; V_k, наблюдаемый при температурѣ T и критическій объемъ).

Подставляя въ

$$Rm = K\left(\frac{T_k - d}{T} - 1\right)$$

вмѣсто K; T_k; T соотвѣтствующія величины, принимая d равнымъ 6°, получаемъ

$$Rm = 1{,}158.$$

Непосредственный разсчетъ опытныхъ данныхъ Рамзая даетъ для $\frac{\gamma V^{\frac{2}{3}}}{T}$ при $\frac{T}{T_k} = 0{,}64$ для

C_6H_5Cl	1,14	$HCO.O.CH_3$	1,11
C_6H_6	1,15	$HCO.O.C_2H_5$	1,11
CCl_4	1,15	$CH_3CO.O.CH_3$	1,16
$(C_2H_5)_2O$	1,17	$CH_3CO.O.C_2H_5$	1,18

Интересно было взглянуть, не получится ли большаго постоянства, если брать вещества при кореспондирующихъ давленіяхъ. Опять останавливаемся на давленіи P, составляющемъ 0,02241 долю критическаго давленія, т. е. $\frac{P}{P_k} = 0{,}02241$.

---

[1]) Сводка данныхъ Philosoph. Magz. (5) 33; 153 (*1892*).

[2]) Journ. of Chem. Soc. 63, 1191 (*1893*).

[3]) Нами сдѣланъ разсчетъ для V_k по общепринятому правилу прямой средней Кальетэ-Матіаса.

Тогда вычисляются слѣдующія величины для *Rm*.

Величина *Rm* при кореспондирующихъ давленіяхъ.

C_6H_5Cl	1,16		$CH_3CO.O.C_2H_5$	1,11
C_6H_6	1,18		$C_2H_5CO.O.CH_3$	1,11
CCl_4	1,11		$CH_3CO.O.C_3H_7$	1,10
$HCO.O.CH_3$	1,11		$C_2H_5CO.O.C_2H_5$	1,11
$HCO.O.C_2H_5$	1,09	норм.	$C_3H_7CO.O.CH_3$	1,12
$CH_3CO.O.CH_3$	1,10	изо	$C_3H_7CO.O.CH_3$	1,13
$HCO.O.C_3H_7$	1,11			

Я привелъ эту таблицу, потому что она показываетъ для класса эфировъ поразительное постоянство *Rm*. Колебанія не превосходятъ $\pm 2^0/_0$ для *Rm*, въ то время, какъ *K* для эфировъ [1]) колеблется въ предѣлахъ отъ 2,02 до 2,248, т. е. $\pm 6^0/_0$. Одинъ классъ соединеній, конечно, не можетъ быть рѣшающимъ въ данномъ вопросѣ. Въ дальнѣйшемъ мы остановимся на изслѣдованіи веществъ при кореспондирующихъ температурахъ; причемъ для нашихъ вычисленій остановимся на $Rm = 1,15$ при *T*, когда $\frac{T}{T_k} = 0,64$, т. е. на величинѣ близкой къ вычисленной для фтористаго бензола, при принятіи $d = 6^\circ$ и опытно найденной для бензола и четыреххлористаго углерода.

Подставляя въ уравненіе

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = 1,15\ T$$

вмѣсто *V* равную ей величину $\frac{M}{\rho}$ (*M* обозначаетъ молекулярный вѣсъ, а ρ плотность жидкости) и выводя *M*, получаемъ:

$$M = \rho \left(\frac{1,15\ T}{\gamma}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Подставляя вмѣсто γ равную ей величину $\frac{1}{2} r h \rho g$, получаемъ:

$$M = \left(\frac{2,3\ T}{g \,.\, r \,.\, h \,.\, \rho^{\frac{1}{3}}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

или, наконецъ, подставляя вмѣсто произведенія $r \,.\, h$, равную ему [2]) $a^{\text{п}}$, получаемъ:

---

[1]) Z. für ph. Ch. 15; 105 (*1894*).

[2]) Я пишу $a^{\text{п}}$ вмѣсто обычнаго обозначенія a^2, чтобы избѣжать конфликта съ квадратомъ Ванъ-деръ-Ваальсовской постоянной *a*.

$$M = \left(\frac{2,3\ T}{g\ a^{n}\ \rho^{\frac{1}{3}}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Вычисленный по этимъ формуламъ молекулярный вѣсъ изъ данныхъ Рамзая и Шильдса, Рамзая и Астона, Шиффа, собранъ въ ниже приведенныхъ таблицахъ.

Молекулярный вѣсъ, вычисленный изъ данныхъ Рамзая и его учениковъ по формулѣ $M = \rho \left(\frac{1,15\ T}{\gamma} \right)^{\frac{3}{2}}$ для температуры T, составляющей 0,64 долю критической температуры $\frac{T}{T_k} = 0,64$:

	T_k	T	γ	ρ	M вычислен.	M теорет.
C_6H_6 . . .	561,5	359,4	19,60	0,8773	78	78
CCl_4 . . .	556,0	355,8	18,40	1,471	154	154
C_6H_5Cl . . .	663	405,1	19,85	0,983	111,7	112,5
$C_2H_3O_2.C_2H_5$.	524	335,0	18,44	0,848	82	88
$(C_2H_5)_2O$ . .	467,5	299,0	15,76	0,707	72	74
$CHO_2.CH_3$ . .	487,0	312,7	21,56	0,945	64,3	60
$C_3H_5O_2.C_2H_5$.	545,8	349,3	17,44	0,824	96	102
CS_2 [1]) . . .	549,0	351,4	22,64	1,170	88	76

Въ таблицу не включенъ хорошо изслѣдованный классъ сложныхъ эфировъ; для нихъ наблюдаемыя отступленія отъ теоретической величины лежатъ въ предѣлахъ случая муравьинокислаго эфира метиловаго спирта и эфира этиловаго спирта пропіоновой кислоты.

Молекулярный вѣсъ по даннымъ Шиффа [2]), вычисленный по формулѣ $M = \left(\frac{2,3\ T}{g a^{n}\ \rho^{\frac{1}{3}}} \right)^{\frac{3}{2}}$ для корреспондирующихъ температуръ, составляющихъ 0,64 критической:

---

[1]) Возможно, что жидкость немного ассоціирована, т. е. заключаетъ усложненныя молекулы $(CS_2)_2$ или $(CS_2)_3$ и т. п.

[2]) Lieb. Ann. 223.

Названіе.	Формул.	T_k	$T_{cor.}$	$a^{п}$ [1])	ρ	M выч.	M теор.
Гексанъ нор. . . .	C_6H_{14}	523 [2])	335	0,0466	0,618	89	86
Амиленъ. Триметил-этиленъ (?) . . .	C_5H_{10}	474 [2])	303	0,0503	0,660	65,3	70
Диаллилъ	C_6H_{10}	507,4 [2])	325	0,0478	0,655	80,6	82
Каприленъ	C_8H_{16}	571,6 [2])	365,8	0,0476	0,657	94	112
Диизобутилъ . . .	C_8H_{18}	643,8 [2])	348	0,0463	0,642	93	114
Толуолъ.	C_7H_8	594 [2])	380,2	0,0479	0,781	90,8	92
о. Ксилолъ. . . .	C_8H_{10}	631 [3])	403,8	0,0463	0,765	106	106
Этилбензолъ . . .	C_8H_{10}	631 [3])	396,7	0,0473	0,771	99	106
Мезитиленъ . . .	C_9H_{12}	641 [3])	410,2	0,0460	0,759	110	120
Цимолъ	$C_{10}H_{14}$	651 [3])	416,6	0,0444	0,754	119	134
Хлороформъ . . .	$CHCl_3$	533 [4])	341,1	0,0302	1,394	115,6	119,5
Хлористый этиленъ [8])	$C_2H_4Cl_2$	559 [5])	357,8	0,0415	1,156	85	99
Хлористый этилиденъ	$C_2H_4Cl_2$	525 [5])	336	0,0360 [7])	1,110	94	99
Хлористый пропилъ	C_3H_7Cl	494 [6])	316,2	0,0446	0,860	76	78,5

[1]) Въ квадратныхъ сантиметрахъ.

[2]) Данныя Павлевскаго.

[3]) Данныя Альтшуля.

[4]) Данныя Заёнчевскаго.

[5]) Среднее изъ данныхъ Надеждина и Павлевскаго.

[6]) Винсентъ и Шапюи.

[7]) Вычислено изъ даннаго при 57°, 0,03684, поправка для 63° за отстутствіемъ данныхъ для хлористаго этилидена сдѣлана по хлороформу; она равна — 0,00086.

[8]) Величина для $a^{п}$, по всей вѣроятности немного меньше, чѣмъ ее нашелъ Шиффъ.

За исключеніемъ даннаго для хлористаго этилена, для котораго бросается въ глаза очень большое $a^{п}$, по сравненію съ хлористымъ этилиденомъ, несмотря на высшую температуру, остальные вычисленные молекулярные вѣса, не считая каприлена и изодибутилена, о чемъ упоминается ниже, совпадаютъ съ теоретическими, т. е. конечно, въ предѣлахъ ошибокъ ожидаемыхъ самой теоріей.

Дальнѣйшее возможное упрощеніе стоитъ въ связи съ извѣстнымъ правиломъ Гульдберга о томъ, что температуры кипѣнія для большинства жидкостей [1]) весьма близки къ кореспондирующимъ температурамъ и именно при атмосферномъ давленіи по Гульдбергу температура кипѣнія составляетъ $\frac{2}{3}$ критической [2]). Для нашихъ цѣлей примемъ, что температура кипѣнія (*B. P.*) близка къ 0,64 критической (т. е. къ температурѣ кипѣнія нашей нормальной жидкости), тогда зависимость, установленная выше, приметъ видъ:

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = 1{,}15\ T_{\text{B. P.}},$$

гдѣ $T_{\text{B. P.}}$ температура кипѣнія, считая отъ абсолютнаго нуля; а для вычисленія молекулярнаго вѣса получатся формулы:

$$M = \rho \left(\frac{1{,}15\ T_{\text{B.P.}}}{\gamma}\right)^{\frac{3}{2}}$$

или

$$M = \left(\frac{2{,}3\ T_{\text{B.P.}}}{g\,h\,r\,\rho^{\frac{1}{3}}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

или

$$M\,^{3)} = \left(\frac{2{,}3\ T_{\text{B.P.}}}{g\,a^{п}\,\rho^{\frac{1}{3}}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Ниже вычисленъ молекулярный вѣсъ изъ данныхъ Рамзая и его учениковъ и Шиффа по вышеприведеннымъ формуламъ, заключающимъ температуру кипѣнія. Данныя Гюи и Бо приводятъ къ подобнымъ же результатамъ.

---

[1]) Современное положеніе этого вопроса я изложу въ статьѣ, касающейся теоріи самаго явленія.

[2]) Z. für ph. Ch. 5; 374 (*1890*).

[3]) Для вычисленій: $lg\ M = \frac{3}{2}(3{,}37006 + lg\ T_{\text{B.P.}} - lg\ a^{п} - \frac{1}{3}\,lg\ \rho)$.

	Температура кипѣнія.	*M* вычисл.	*M* теоретич.
$(C_2H_5)_2O$	34,5	80	74
CHO_2CH_3	31,9	58	60
$CHO_2C_2H_5$	54,3	79,5	74
$C_3H_3O_2.CH_3$	57,2	79	74
$C_3H_3O_2.C_2H_5$ [1]	77,1	103	88
$C_4H_7O_2.CH_3$ [2]	102,3	125	102
CCl_4	76,75	140	154
C_6H_6	80,25	73	78
C_6H_5Cl	132	112	112,5
$CHCl_3$	62	104	119
$C_2H_4Br_2$	131	167	188
$C_6H_5CH_3$	110,6	96	92
$C_5H_{10}N$	105,6	81	85
$Ni(CO)_4$	44	220	171
C_2H_5J	72	131	156
$C_6H_5NH_2$	184,5	88	93
CS_2	46,2	62	76
Гексанъ нор.	68,1	95	86
Амиленъ	36,8	71	70
Диаллилъ	58,4	85	82
Толуолъ	109,8	93	92
Ксилолъ *о.*	141	117	106
Бензолъ	80	70	78
Этилбензолъ	135,9	117	106
Параметилэтилбензолъ	161,8	135	120

[1]) Такія же величины *M* выч. остальныхъ эфировъ $C_4H_3O_2$.

[2]) Такія же величины *M* вычисленнаго для остальныхъ эфировъ $C_5H_{10}O_2$.

	Температура кипѣнія.	M вычисл.	M теорет.
Мезитиленъ	165	135	120
Каприленъ	124,5	136	112
Диизобутилъ.	107,4	154	114
Хлористый этиленъ . .	83,3	84	99
Хлористый этилиденъ .	57	91	99
Хлористый пропилъ . .	47	78	78,5

Данныя Рамзая и его учениковъ обозначены формулой; для веществъ, изслѣдованныхъ Шиффомъ, напечатаны названія.

Очевидно, что точность вычисленія молекулярнаго вѣса послѣдней таблицы значительно уступаетъ точности предыдущей таблицы. Въ особенности значительныя отступленія получены для каприлена и изодибутила. Это заставило меня еще повторить опыты съ каприленомъ и изодибутиленомъ веществами того же количества атомовъ углерода, какъ и диизобутилъ. Однако, если даже наблюдаются въ исключительныхъ случаяхъ значительныя отступленія, то все-таки предлагаемый методъ пригоденъ для первоначальнаго выясненія вопроса о молекулярномъ вѣсѣ изучаемой жидкости.

Очевидно, что только формула $\gamma V^{\frac{2}{3}} = Rm\ T_{cor}$ пригодна также для рѣшенія вопроса, имѣемъ-ли мы дѣло съ ассоціированной жидкостью, или съ неассоціированной, вторая-же формула, заключающая температуру кипѣнія, остается для первой оріентировки въ этой области.

Все это побудило меня выработать по возможности простой методъ, позволяющій опредѣлять капиллярный подъемъ жидкости въ безвоздушномъ пространствѣ съ точностью, достаточной для рѣшенія затронутыхъ вопросовъ.

Отчетъ высоты подъема въ капиллярѣ производится катетометромъ до нижней части мениска (рис. 1 *c*). Капилляръ удобнѣе всего выбираютъ съ радіусомъ отъ 0,01 до 0,015 сантиметра. Внѣшнюю трубку, въ которой находится капилляръ (рис. 1), удобно брать съ радіусомъ просвѣта около 0,5. Для центрированія на капилляръ надѣвается коротенькая трубка съ тремя выступами (рис. 1 *b*).

Остальная обстановка опыта очевидна изъ рисунковъ (рис. 1 и рис. 2). Прибавлю, что воздухъ изъ трубки (рис. 1) съ капил-

ляромъ вытѣсняется кипяченіемъ жидкости. При этомъ нужно трубку держать почти въ горизонтальномъ положеніи, чтобы весь капилляръ былъ завѣдомо наполненъ жидкостью. Радіусъ капилляра опредѣляется предварительными опытами съ бензоломъ. Для бензола

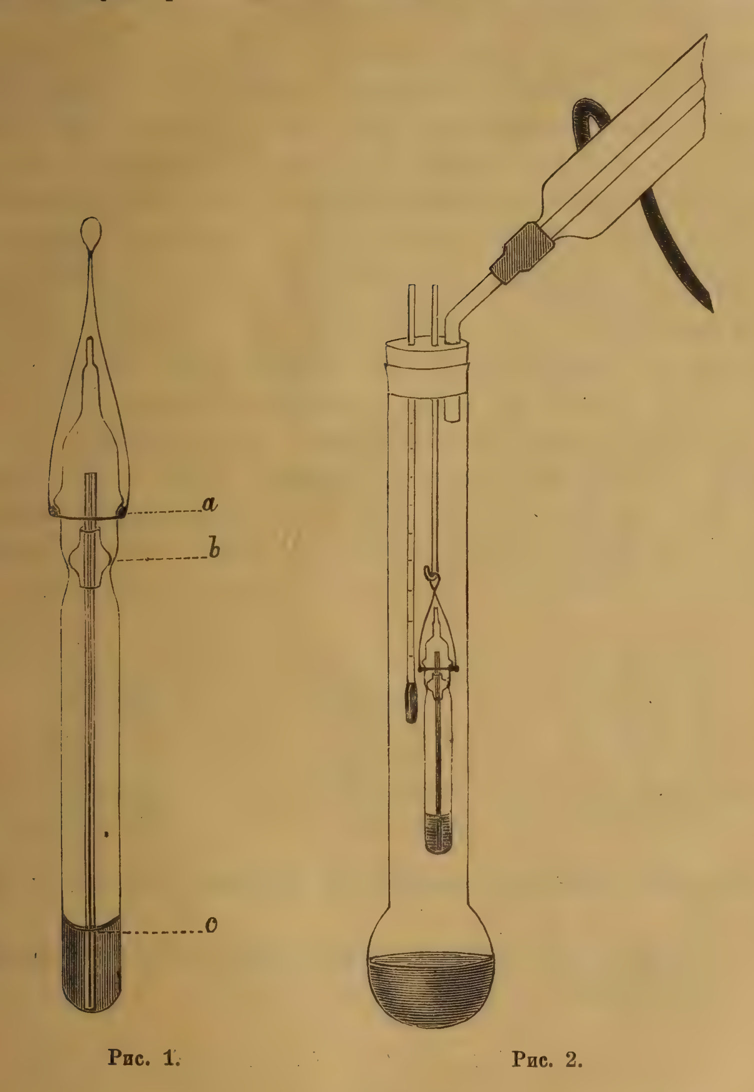


Рис. 1. Рис. 2.

существуютъ превосходныя данныя Рамзая. Производя опыты съ бензоломъ при разныхъ температурахъ *легко вычислить изъ данныхъ Рамзая величину радіуса капилляра* на разныхъ его высотахъ. Сейчасъ же прибавлю очень важное упрощеніе: при этомъ

методѣ *можно не вводить поправку на капиллярный подъемъ въ окружающемъ капилляръ пространствѣ и всѣ разсчеты вести такъ, какъ бы этого явленія не существовало.* Дѣло въ томъ, что благодаря почти строгой пропорціональности этой поправки (она въ общемъ не превышаетъ 5%) высотѣ подъема жидкости въ капиллярѣ, конечно въ одномъ и томъ же приборчикѣ, на сколько процентовъ при бензолѣ вычисляемыя величины (т. е. радіусъ капялляра) нужно уменьшать, на столько-же процентовъ при повтореніи опыта въ той же трубкѣ и съ тѣмъ же капилляромъ, но съ вновь изслѣдуемымъ веществомъ наблюдаемую величину подъема (h) нужно увеличить, а такъ какъ $\gamma = hrg\rho$, то очевидно, оперируя съ кажущимся радіусомъ (безъ поправки) и съ наблюдаемой высотой (безъ поправки), мы получимъ величины γ настолько близкія къ дѣйствительнымъ, что онѣ вполнѣ будутъ удовлетворять нашимъ требованіямъ. Ожидаемыя отъ этого ошибки будутъ меньше 0,1%. Итакъ, весь разсчетъ мы *ведемъ съ кажущимся радіусомъ* r.

Приводимъ таблицу высотъ поднятія въ капиллярной трубкѣ радіуса 0,01 сант. для бензола по даннымъ Рамзая и его учениковъ [1]) въ предѣлахъ отъ 10° до 160° или по абсолютной шкалѣ (T) отъ 283 до 433. Высота подъема (h) бензола въ капиллярѣ радіуса 0,01 сантиметра.

$t°$	h	$t°$	h	$t°$	h
10	6,739	60	5,600	110	4,434
20	6,512	70	5,367	120	4,204
30	6,285	80	5,103	130	3,974
40	6,058	90	4,879	140	3,745
50	5,831	100	4,660	150	3,515
				160	3,283

Приводимъ нѣсколько опредѣленій величины кажущагося радіуса (r).

Капилляръ изъ разбитаго термометра (радіусъ внѣшней трубки 0,36 сант.). Опыты съ бензоломъ:

$t°$	h	r
19°5	10,28	0,00634
	10,29	
54°	9,135	0,00629

[1]) до 80° Z. für ph. Ch. (*1894*), **15**; 97; выше 80° Ibid. (*1893*), **12**; 456.

t°	h	r
	9,115	
	9,110	
80°	8,150	0,00626
	8,155	

Капилляръ Мюллера № 1. Опытъ съ бензоломъ (радіусъ внѣшней трубки 0,4 сант.)

t°	h	r
20,4	4,67	0,01393
20,6	4,66	
131,2	2,87	0,01379
	2,88	
	Среднее	0,01386

Капилляръ Мюллера № 2. Опытъ съ бензоломъ:

t°	h	r
19,9	4,555	0,01430
131,4	2,743	0,01437
	2,743	
	2,750	
	Среднее	0,01434

Капилляръ Мюллера № 3.

t°	h	r
20,1	4,515	0,01443
131,1	2,728	0,01449
	Среднее	0,01446

Для капилляровъ № 2 и № 3 были опредѣлены дѣйствительные радіусы непосредственнымъ взвѣшиваніемъ ртутной нити длины l и вѣса (Hg).

Капилляръ № 2

t°	(Hg) [1]	l	r дѣйств.
19,9	0,04708	5,57	0,01409

Капилляръ № 3

t°	(Hg)	l	r дѣйств.
19,8	0,12936	14,923	0,01427

[1]) Поправка на вѣсъ воздуха не введена, взвѣшиваніе велось съ точностью до 0,1 мм. (методомъ качаній).

Вслѣдъ за опредѣленіемъ радіуса по бензолу въ томъ же приборчикѣ, т. е. съ тѣмъ-же капилляромъ и съ тою-же внѣшней трубкой производились опыты съ изучаемой жидкостью, причемъ, конечно, снова наблюдался подъемъ въ безвоздушномъ пространствѣ въ запаянной трубѣ.

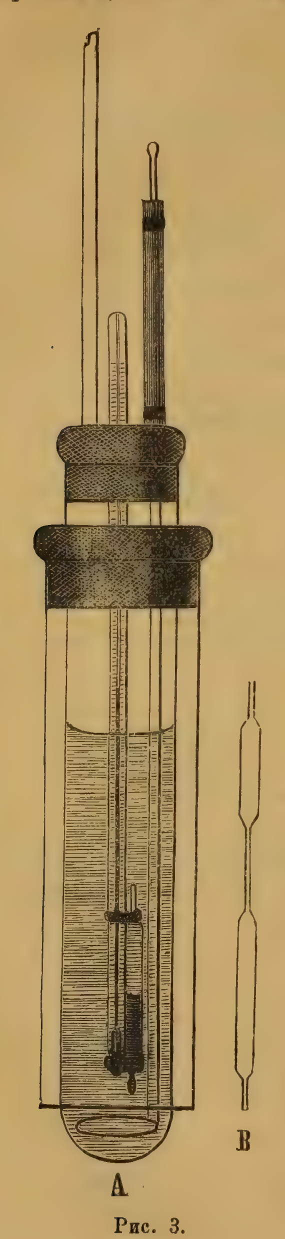


Рис. 3.

Чтобы покончить съ опытной стороной дѣла, прибавлю, что для нѣкоторыхъ жидкостей интересно было для вычисленій по болѣе точной формулѣ сдѣлать опредѣленія ихъ критическихъ температуръ. Для этого я пользовался приборомъ (рис. 3), оказавшимся очень удобнымъ. Устройство прибора ясно изъ рисунка. Упомяну, что на выступающей части мѣшалки, какъ это видно на рисункѣ, привязывалась тонкостѣнная каучуковая трубка, прикрѣпленная также къ пробкѣ. При помѣшиваніи она растягивалась и служила предохранителемъ отъ внесенія холоднаго воздуха. Наттереровская трубка приготовлялась предварительно, какъ это видно изъ рис. 3 *B*, двухкамерная. Нижняя камера сплошь наполнялась жидкостью. Нагрѣваніемъ жидкость выпаривалась до необходимаго уровня (около $^1/_3$ всего объема камеры) и соединительный капилляръ запаивался. Верхняя камера служила предохранителемъ, чтобы воздухъ не успѣвалъ попадать въ нижнюю во время запайки.

Первые опыты были произведены съ этиловымъ эфиромъ муравьиной кислоты съ капилляромъ радіуса 0,0063; уже эти опыты показали, что методъ вполнѣ пригоденъ для преслѣдуемыхъ цѣлей. Наблюдаемыя отступленія не превосходятъ 2%. Нужно прибавить, что ошибка это падаетъ главнымъ образомъ на химическую сторону, т. е. на разницу препаратовъ эфира

Рамзая и служившаго намъ для предварительной оріентировки въ этой области.

Муравьиноэтиловый эфиръ (радіусъ капилляра 0,0063).

$t°$	h	$a^{п}$ найдено.	$a^{п}$ вычисл. по Рамзаю.
54°	7,05	0,0445	0,0435
	7,07		
20°	8,20	0,0517	0,0506

Ниже приведены данныя опредѣленія молекулярнаго вѣса по капиллярному коэффиціенту.

Четыреххлорное олово $SnCl_4$.

Молекулярный вѣсъ 260; темп. кип. 114,2°; T_k 591,7.
Радіусъ капилляра 0,0063.

$t°$	h	ρ	γ	$\gamma V^{\frac{2}{3}}$	K (по Рамзаю) $d=6°$.
20,1	4,005				
21,7	3,990	2,22	27,4	654	2,25
22,9	3,975				
53,4	3,602	2,14	23,8	585	2,26
79,8	3,240	2,07	20,7	518	2,22
130,7	2,593	1,94	15,6	401	2,20

Молекулярный вѣсъ по форм. $M=\left(\frac{2.3\ T}{h\ g\ r\ \rho^{\frac{1}{3}}}\right)^{\frac{3}{2}}$ $T=0,64\ T_k$

T	h	ρ	M выч.
378,7	2,89	2,00	242

Молекулярный вѣсъ по форм. для температуры кип. (*В. Р.*)

Tв.р.	h	ρ	M выч.
387,2	2,79	1,98	264

Препаратъ хлорнаго олова отъ Кальбаума. При приливаніи въ трубку попали слѣды влаги.

Бромистый аллилъ C_3H_5Br.

Радіусъ капилляра: 0,01386

Молекулярный вѣсъ 121; темпер. кип. 71°.

t^0	h
19,9	2,765
21,1	2,765
53,4	2,443
53,9	2,423
79,9	2,161

Молекулярный вѣсъ C_3H_5Br вычисл. по формулѣ для Tв.р.

$$M = \left(\frac{2{,}3\ T_{\text{в.р.}}}{g\,h\,r\,\rho^{\frac{1}{3}}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Tв.р.	h	ρ	M выч.
344°	2,264	1,34	113

Препаратъ отъ Кальбаума. Любезно предоставленъ мнѣ Б. Н. Меншуткинымъ изъ коллекціи препаратовъ, изслѣдованныхъ въ лабораторіи Спб. Университета (органической химіи). Бромистый аллилъ былъ изученъ спеціально съ цѣлью выяснить, не оказываетъ ли двойная сзязь какого-нибудь вліянія на отступленіе отъ теоретической величины молекулярнаго вѣса. Оказалось, что найденный молекулярный вѣсъ не отступаетъ отъ теоретическаго на величину, превосходящую ожидаемыя отступленія.

Этилбензолъ $C_6H_5.C_2H_5$.

Молекулярный вѣсъ 106; температура кипѣнія 136,5° (Шиффъ) мой препар. 134° — 134,4; T_k 619°,4; коэффиціентъ расширенія $Vt=1+0{,}0_3862t+0{,}0_5253t^2+0{,}0_8183t^0$; $\rho^0/_4$ 0,8832.

Радіусъ капилляра: 0,01446.

$t°$	h [1]	ρ	γ	$\gamma V^{\frac{2}{3}}$	K (по Рамзаю) d=6°.
19,7	4,487	0,8705	27,66	664,7	2,07
	4,485				
	4,500				
80,1	3,790				
80,2	3,795	0,812	21,83	539,1	2,07
	3,795				
	3,800				
	3,790				
130,9	3,120				
131,0	3,120	0,766	16,91	441,6	2,10
	3,117				
	3,120				

Молекулярный вѣсъ, вычисленный по формулѣ для корреспондирующихъ температуръ $T = 0{,}64\ T_k$.

$t°=T-273$	h	ρ	γ	T	M вычисл.
123,7	3,216	0,771	17,59	396,7	102

Препаратъ былъ отъ Кальбаума. Отфракціонирована часть, кипящая отъ 134° до 134,4°. Если вычислить величину $a^{п}$ изъ моихъ опытовъ экстраполяціей для 135,9°, тогда получится 0,0443, т. е. величина близкая къ найденной Шиффомъ, 0,04495.

Изодибутиленъ.

Молекулярный вѣсъ 112; температура кипѣнія 103°; критическая температура 278°; T_k 551° (опредѣлена заново); радіусъ капилляра 0,01434.

---

[1]) Разсчеты велись съ средними изъ нѣсколькихъ независимыхъ отчетовъ (черезъ 10—15 минутъ), величины которыхъ приведены непосредственно ниже тѣхъ величинъ, съ которыми велся разсчетъ данной строки.

t^0	h
18,9	3,907
80,2	3,045
131,1	2.307

Молекулярный вѣсъ по формулѣ для кореспонд. темпер. T; $T = 0{,}64\ T_k$.

t^0	T	h	ρ[1]	γ	M вычисл.
80°	253°	3,05	0,668	14,33	101

Препаратъ любезно предоставленъ мнѣ К. А. Красускимъ, мной перегнанъ и отфракціонирована часть, кипящая отъ 102,8°—103,2°. Для изодибутилена сдѣлано опредѣленіе критической температуры. Непосредственные отчеты появленія критическаго помутнѣнія дали для одной наттерeровской трубки 275° и для другой 276°, если ввести поправку на термометръ и на запаздываніе этого явленія противъ самой критической температуры, получится вѣроятная величина для послѣдней 278°.

Разсчетовъ для формулы, заключающей температуру кипѣнія, я не привожу, потому что не имѣю пока точныхъ данныхъ для удѣльнаго вѣса. Приблизительные разсчеты по коэффиціенту расшир. каприлена приводятъ къ 135, т. е. по прежнему для высшихъ жирныхъ углеводородовъ наблюдается значительное отступленіе отъ теоріи.

Каприленъ.

Молекулярный вѣсъ 112; температура кипѣнія 124,6°; моего препарата 121°—122°; T_k 571,6°.

Радіусъ капилляра изъ оп. съ бензоломъ 0,01386.

t°	h	ρ	γ	$\gamma V^{\frac{2}{3}}$	K (по Рамзаю $d = 6°$).
20,7°	4,410	0,7186	21,54	622,4	2,29
80,1°	3,530	0,6680	16,03	487,2	2,29
131,6°	2,700	0,6246	11,22	366,1	2,19

Молекулярный вѣсъ, вычисленный по формулѣ, заключающей корреспондирующую температуру $T = 0{,}64\ T_k$.

---

[1]) Изъ данныхъ ρ_0 0,734 и ρ_{25} 0,715 и коэфиціента расшир. каприлена.

$t°$	T	h	ρ	$a^{п}$	M выч.
92°8	365,8	3,33	0,657	0,0462	98

Молекулярный вѣсъ по формулѣ, заключающей температуру кипѣнія; для нашего препарата 121,5°.

$t°$	T	$a^{п}$	M выч.
121,5	294,5	0,03902	140

Препаратъ былъ любезно предоставленъ мнѣ Б. Н. Меншуткинымъ изъ коллекціи преп. органическаго отдѣленія. Температура кипѣнія его оказалась 121°—122°, удѣльный вѣсъ $\frac{20,3°}{4°}$ 0,717, что очень близко къ имѣющимся въ литературѣ даннымъ.

Винилтриметиленъ (Густавсонъ).

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 - CH - CH{=}CH_2. \end{array}$$

Молекулярный вѣсъ 68; температура кипѣнія 40,3°[1]); критическая температура [2]) 223° (определена мной); радіусъ капилляра 0,01446.

$t°$	h	
20,4	3,897	
	3,890	
19,9	3,900	
	3,907	отчетъ В. Курбатова.
54,7	3,280	
	3,275	
53,8	3,285	
	3,295	
	3,300	отчетъ В. Курбатова.

Молекулярный вѣсъ по формулѣ, заключающей температуру кипѣнія T.

$t°$	T	h	ρ[3])	γ	100 $a^{п}$	M вычисл.
40,3	313,3	3,535	0,718	18,0	2,54	**66,5**

Этотъ интересный препаратъ, любезно предоставленный мнѣ проф. Г. Г. Густавсономъ, далъ удивительно хорошее данное для

---

[1]) Средняя изъ 40—40,5 новаго точнаго даннаго для температуры кипѣнія.

[2]) Данныя объ уплотненіи винилтриметилена при 200°, какъ мнѣ любезно сообщилъ Г. Г. Густавсонъ, повидимому не подтверждаются, за отсутствіе уплотненія говоритъ почти нормальная, при томъ сравнительно постоянная, критическая температура. При совершающемся уплотненіи замѣтенъ былъ бы значительный ходъ критической температуры.

[3]) Экстраполяціей данныхъ для 0° и 21°.

молекулярнаго вѣса. Чтобы избавиться отъ возможныхъ индивидуальныхъ ошибокъ, я попросилъ В. Курбатова, лаборанта здѣшней лабораторіи, сдѣлать независимые отчеты. Они вполнѣ совпали съ моими данными. Хорошее число для молекулярнаго вѣса по формулѣ для температуры кипѣнія говоритъ за индивидуальность этого вещества, т. е. за то, что температура кипѣнія и капиллярный коэффиціентъ вещества молекулярнаго вѣса 68 не повышены или понижены примѣсью изомеровъ.

Вычисленій по формулѣ, заключающей критическую температуру, которыя приведутъ къ даннымъ близкимъ, но немного выше 66,5 не привожу, потому что мнѣ не удалось пока сдѣлать опыты, доказывающіе полную неизмѣняемость винилтриметилена при 220°—230°, каковые разрѣшены мнѣ Г. Г. Густавсономъ.

Ртуть.

Въ заключеніе позволю себѣ указать, что новѣйшія опредѣленія капиллярнаго коэффиціента для ртути Грунмаха позволяютъ комбинаціей методовъ Рамзая и предложеннаго мной вычислить молекулярный вѣсъ жидкой ртути.

Сравнивая кривую упругости пара ртути съ таковой для фтористаго бензола, вычисляемъ T_k, т. е. критическую температуру $+273°$ [1]) для 20 мм. 970° и 760 мм. 980°, что дѣлаетъ вѣроятнымъ критическую температуру ртути около 700°. Пользуясь этимъ даннымъ и даннымъ Грунмаха для γ, которая введеніемъ поправки по даннымъ его же для воды вычислится равной $\gamma = 376$, получимъ для молекулярнаго вѣса ртути **171**. Такимъ образомъ, и въ области, гдѣ движутся свободные электроны, т. е. гдѣ наблюдается металлическая проводимость, наши молекулярные разсчеты даютъ удовлетворительные результаты. Они приводятъ къ одноатомности жидкой ртути.

Не могу не упомянуть, что до сихъ поръ у насъ не было никакихъ данныхъ судить о молекулярномъ состояніи проводящихъ токъ металловъ, потому что данныя объ амальгамахъ и сплавахъ относятся не къ растворителю, а къ растворенному веществу, т. е. подвергшемуся дѣйствію силъ, распредѣляющихъ данное вещество среди молекулъ другого вещества.

Систематическое изученіе физическихъ свойствъ химическихъ индивидуумовъ всегда вноситъ въ науку новые вопросы. При чемъ

[1]) Подобныя попытки сдѣланы раньше Гульдбергомъ и дали ему T_k 1000°.

въ такихъ случахъ удобнѣе всего идти путемъ исканія хотя приблизительныхъ, но по возможности простыхъ зависимостей. Сложныя [1]) формулы, требующія при ихъ составленіи многихъ посылокъ, черезчуръ опасны въ смыслѣ субъективности взглядовъ ихъ составителя. Мало доступныя для провѣрки, онѣ лежатъ часто, какъ тяжелый научный багажъ, съ которымъ приходится считаться и приводить его въ справочныхъ и т. п. книгахъ, не взирая на непримѣняемость этихъ формулъ. Очевидно, не проще-ли, быть можетъ, не стремясь охватить однѣми и тѣми же формулами большого числа фактовъ, пользоваться простыми зависимостями, касающимися меньшаго числа фактовъ. Очевидно, природѣ, если такъ можно выразиться, нѣтъ дѣла до находимыхъ наукой законностей [2]); очевидно, не природа приспособлялась къ нашему сознанію, а наше сознаніе приспособляется къ природѣ. Не благоразумно ли сохранить нѣкоторую экономію въ этой борьбѣ. Хотя бы въ данномъ случаѣ раздѣливъ непрерывныя кривыя, соотвѣтствующія дѣйствительному «разнообразію» явленій, на отдѣльныя части, разобраться сначала въ законностяхъ для этихъ частей. Дѣленіе жидкостей съ одной стороны на ассоціированныя, т. е. на гидроксилъ содержащія, съ большимъ діэлектрическимъ коэффиціентомъ, способныя къ электролитической диссоціаціи и сами ее вызывающія жидкости и съ другой на не ассоціированныя представляетъ примѣненіе такого пріема. Понятно, что строгой границы между ассоціированными и неассоціированными жидкостями поставить нельзя. Но всегда и въ той и въ другой области достаточно характерныхъ случаевъ. Наконецъ, и переходные случаи представляютъ самостоятельный интересъ.

Наша работа представляетъ естественную попытку примѣнить въ этомъ отношеніи взгляды Ванъ деръ Ваальса, Рамзая, Гюи и др. въ связи съ взглядами Гульдберга. Итакъ:

Основная формула для неассоціированныхъ жидкостей: При кореспондирующихъ температурахъ жидкости обладаютъ одной и той же емкостью энергіи поверхностнаго натяженія; подъ емкостью подразумѣваемъ энергію поверхностнаго натяженія, дѣленную на температуру, считая отъ абсолютнаго нуля.

При температурахъ кипѣнія неассоціированныя

---

[1]) Здѣсь подразумѣвается, конечно не математическая ихъ сложность, а, если такъ можно выразиться, феноменологическая, т. е. допущеніе многихъ посылокъ при составленіи формулы.

[2]) По скольку, конечно, наше сознаніе отдѣляется отъ внѣшней природы.

жидкости обладаютъ почти одной и той же емкостью энергіи поверхностнаго натяженія.

При изученіи различныхъ веществъ бросаются въ глаза рѣзкія отступленія для жирныхъ углеводородовъ, $C_8H_{2\,(n-x)}$. Возникаетъ вопросъ, имѣемъ ли мы здѣсь дѣло съ дѣйствительными отступленіями или изучаемыя вещества, каприленъ, изодибутиленъ, изодибутилъ, не представляютъ химическихъ индивидовъ, на что существуютъ, напр. для каприлена, изодибутилена и химическія основанія.

Моя задача не состояла въ рѣшеніи этого вопроса, она скорѣе состояла въ томъ, чтобы показать, что вопросы дѣйствительно могутъ возникать и что капиллярный коэффиціентъ, подобно другимъ физическимъ даннымъ, можетъ служить для ихъ возникновенія и, конечно, способствовать ихъ рѣшенію.

Привожу таблицу изслѣдованныхъ веществъ (за исключеніемъ ртути всѣ ниже приведенныя данныя вновь получены):

Названіе.	Критическая температура.	100 a^n при температурѣ кипѣнія.	M выч. по темп. кип	M выч. по $T_{cor.}$	M теорет.
Четырехлорное олово .	—	1,76	264	242	260
Бромистый аллилъ . .	—	3,14	113	—	121
Этилбензолъ	—	4,43	—	102	106
Изодибутиленъ . . .	278°	3,90	135	101	112
Каприленъ.	—	3,90	140	98	112
Винилтриметиленъ . .	223°	2,54	66,5	—	68
Ртуть.	700° (выч.).	γ для 20° 376	171	—	200

Въ заключеніе не могу не высказать своей искренней благодарности проф. Г. Г. Густавсону, К. А. Красускому, Б. Н. Меншуткину за любезно предоставленные мнѣ препараты.

Петербургъ, 31-го января 1902 г.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

7-го февраля 1902 г.

Предсѣдательствуетъ предсѣдатель Отдѣленія Н. Н. Бекетовъ.

Предсѣдатель заявляетъ, что скончался членъ Отдѣленія И. О. Ярковскій. Память усопшаго почтена вставаніемъ.

Предсѣдатель сообщаетъ о кончинѣ 17-го января н. с. въ Христіаніи Катона Максимиліана Гульдберга, который вмѣстѣ съ Вааге далъ химіи законъ дѣйствующихъ массъ. Отдѣленіе почтило память покойнаго вставаніемъ.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества: Александръ Григорьевичъ Клдіашвили и Николай Ивановичъ Подкопаевъ, предложенные въ засѣданіи Отдѣленія 1-го ноября 1901 г.

Предлагаются въ члены Отдѣленія: Гуго Вильгельмовичъ Глазенапъ, магистръ фармаціи, предлагаютъ гг. К. А. Красускій, Е. В. Биронъ, В. Е. Тищенко; Дмитрій Мильтіадовичъ Марко, предлагаютъ гг. А. М. Зайцевъ, А. А. Альбицкій, А. П. Казанскій; Константинъ Константиновичъ Клинге, лаборантъ С.-Петербургскаго Технологическаго Института, предлагаютъ гг. Ю. С. Залькиндъ, В. Р. Тизенгольтъ, К. А. Красускій.

В. Е. Тищенко сообщаетъ, что въ засѣданіи Совѣта Отдѣленія 19-го января были выбраны: вицепрезидентами Д. П. Коноваловъ и Н. А. Меншуткинъ, дѣлопроизводителемъ В. Е. Тищенко. Согласно § 9 Правилъ Совѣтъ Отдѣленія предлагаетъ въ казначеи А. А. Волкова.

Предложеніе встрѣчено знаками одобренія.

Такимъ образомъ составъ должностныхъ лицъ Отдѣленія на 1902 годъ слѣдующій:

Почетный предсѣдатель Д. И. Менделѣевъ.

Предсѣдатель Совѣта и Отдѣленія Н. Н. Бекетовъ.

Члены Совѣта городскіе: вицепредсѣдатели Д. П. Коноваловъ и Н. А. Меншуткинъ, дѣлопроизводитель В. Е. Тищенко, В. Н. Ипатьевъ, Н. С. Курнаковъ, С. А. Пржибытекъ.

Члены Совѣта иногородніе: Е. Е. Вагнеръ (Варшава), А. М. Зайцевъ (Казань), В. В. Марковниковъ (Москва).

Редакторъ Журнала А. Е. Фаворскій. Казначей А. А. Волковъ.

Члены ревизіонной комиссіи: С. С. Колотовъ, П. Л. Мальчевскій и В. Р. Тизенгольтъ.

Секретарь Е. В. Биронъ. Помощникъ редактора Б. Н. Меншуткинъ. Библіотекарь З. А. Погоржельскій.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что Совѣтъ предлагаетъ Отдѣленію назначить казначею, секретарю и библіотекарю вознагражденіе въ прежнемъ размѣрѣ. Предложеніе Отдѣленіемъ принято.

Дѣлопроизводитель доводитъ до свѣдѣнія Отдѣленія о слѣдующихъ постановленіяхъ Совѣта:

Управленіе библіотекой (§ 18 Правилъ) остается въ вѣдѣніи Совѣта, а не особой комиссіи. Библіотекаремъ остается З. А. Погоржельскій. Правила пользованія библіотекой остаются прежними.

Чтобы имѣть возможность составлять подробную программу каждаго засѣданія для разсылки въ повѣсткахъ городскимъ членамъ, Совѣтъ проситъ господъ членовъ, желающихъ сдѣлать сообщеніе, присылать дѣлопроизводителю заглавія сообщеній не позже, какъ за четыре дня до засѣданія.

Дни засѣданій въ 1902 году намѣчены слѣдующіе: 7 февраля, 7 марта, 4 и 25 апрѣля, 9 мая, 12 сентября, 3 октября, 7 ноября и 5 декабря.

Въ библіотеку Отдѣленія за январь мѣсяцъ поступили слѣдующія книги:

Докладъ метеорологической комиссіи, читанный въ засѣданіи отдѣленій географіи математической и физической 27 ноября 1901 года.

Ипатьевъ, В. и Сапожниковъ, А. Курсъ неорганической химіи. С.-Петербургъ 1902 года.

Клинге, А. Новыя и новѣйшія лѣкарственныя средства. Справочная книга для фармацевтовъ, врачей, дрогистовъ и проч. С.-Петербургъ 1902 г.

Пржибытекъ, С. Отчетъ С.-Петербургской городской Лабораторіи за 1900 г. и первую половину 1901 года. С.-Петербургъ 1901 г.

Вагнеръ, Р. Химическая технологія. Съ 14-го изданія перевелъ, обработалъ и дополнилъ В. Тизенгольтъ. Выпуски 2, 3 и 4. С.-Петербургъ 1899, 1901 г.

Въ этомъ засѣданіи были сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Н. А. Меншуткинъ отъ имени М. Розенфельдъ-Фрейберга — дальнѣйшія изслѣдованія по вопросу о скоростяхъ образованія простыхъ эфировъ при реакціи Крафта дѣйствіемъ сульфобензоловыхъ эфировъ на алкоголи, при 100°. Методъ изслѣдованія тотъ же, какъ въ работѣ В. Загребина [1]). Изслѣдовано дѣйствіе эфировъ метиловаго, изобутиловаго и изоамиловаго сульфобензоловой кислоты на метиловый, этиловый, пропиловый, изобутиловый и изоамиловый алкоголи и получены слѣдующія константы скорости:

Сульфобенз. эфиры:	Метил. с.	Этил. с.	Пропил. с.	Изобутил. с.	Изоамил. с.
Метиловый . .	3019	1562	1137	772	827
Этиловый . . .	2311	1130	816	498	546
Изобутиловый .	584	228	171	96	115
Изоамиловый. .	608	268	195	123	137

Вторая горизонтальная строка взята изъ опытовъ Загребина. Выводы, сдѣланные послѣднимъ, касательно соотношеній между частичнымъ вѣсомъ и строеніемъ алкоголей вполнѣ подтверждаются изслѣдованіями Фрейберга и обобщаютъ правила Н. Меншуткина. Открытый послѣднимъ фактъ большихъ скоростей при образованіи изоамильныхъ соединеній сравнительно съ изобутильными подтверждается 9-ю парами опытовъ, т. е. 18-ю случаями, изслѣдованными Фрейбергомъ. Образованіе смѣшанныхъ эфировъ, по двумъ возможнымъ равенствамъ, протекаетъ съ различными скоростями; напр.

	K
$C_6H_5.SO_2.OCH_3 + C_2H_5.OH = C_2H_5.O.CH_3 + C_6H_5.SO_2.OH$	1562
$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + CH_3.OH = C_2H_5.O.CH_3 + C_6H_5.SO_2.OH$	2311

Тѣ же явленія были наблюдены Н. Меншуткинымъ при образованіи смѣшанныхъ аминовъ и четырехзамѣщенныхъ аммоніевъ. Это обстоятельство имѣетъ слѣдствіемъ, что и при образованіи метамерныхъ смѣшанныхъ простыхъ эфировъ развиваются весьма различныя скорости. Въ этомъ случаѣ максимальныя скорости наблю-

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 711.

*

даются при образованіи метильныхъ эфировъ; эти послѣдніе, заключающіе кислородный атомъ наиболѣе близко къ оконечности цѣпи, представляютъ такимъ образомъ среди метамерныхъ эфировъ не только наивысшія температуры кипѣнія, наивысшіе удѣльные вѣса, но и наивысшія скорости образованія. Изслѣдованіе продолжается.

2) Н. А. Меншуткинъ отъ имени А. Лацинскаго и В. Свадковскаго — объ образованіи смѣшанныхъ эфировъ третичныхъ алкоголей. Изслѣдованіе возникло изъ наблюденія С. Брусова[1]), который нашелъ, что, разлагая хлористый третичный бутилъ двумя частицами ѣдкаго кали въ двунормальномъ метилалкогольномъ растворѣ при 80°, только 53 процента хлоргидрина разлагаются съ образованіемъ изобутилена, остальное количество хлористаго третичнаго бутила, предположительно, должно было образовать простой эфиръ. Опыты Лацинскаго и Свадковскаго это вполнѣ подтверждаютъ. Эфиръ $CH_3—O—C(CH_3)_3$ кипитъ при 54°. Іодоводородъ его разлагаетъ на CH_3J и $(CH_3)_3CJ$. Изслѣдованіе продолжается.

3) В. Н. Ипатьевъ — о дѣйствіи натріймалоноваго эфира на дибромиды. При дѣйствіи на бромистый псевдобутиленъ и бромистый изобутиленъ натріймалоноваго эфира получаются главнымъ образомъ непредѣльные бромюры; при реакціи этого же реактива на бромистый метилтриметиленъ $CH_3—CHBr—CH_2—CH_2Br$ получена метилтетраметиленовая кислота

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_2—CH_2 \\ \quad\quad\; | \qquad\;\; | \\ CH_3—CH — C\!<\!\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix} \end{array}$$

съ т. пл. 157°—158°.

Реакція натріймалоноваго эфира протекаетъ, слѣдовательно, различно въ зависимости отъ строенія исходнаго дибромида.

4) В. Н. Ипатьевъ — о дальнѣйшихъ опытахъ съ пирогенетическими контактными реакціями съ органическими веществами. Опыты показываютъ, что не всякій графитъ можетъ вызывать контактное разложеніе спирта на этиленовый углеводородъ и воду. Графитовая трубка, въ которой производились опыты, имѣла приблизительно составъ графитовыхъ тиглей. При разложеніи изобутиловаго спирта въ графитовой трубкѣ происходитъ смѣсь изобутиленовъ, а именно около $^2/_3$ изобутилена и $^1/_3$ псевдобутилена. Образованіе послѣдняго можно объяснить выдѣленіемъ воды изъ спирта въ иномъ направленіи, чѣмъ это имѣетъ мѣсто при образованіи изобутилена;

[1]) Ж. Р. Х. О. 31, 774.

получающійся въ этомъ случаѣ замкнутый углеводородъ изомеризуется въ этиленовый. Съ цѣлью подтвердить подобную изомеризацію, были сдѣланы опыты съ триметиленомъ, который при 600°, какъ это было указано Танатаромъ, дѣйствительно превращается въ пропиленъ. Изобутиленъ, повидимому, неспособенъ самъ изомеризоваться въ (β бутиленъ) псевдобутиленъ, потому что триметилкарбинолъ при разложеніи даетъ главнымъ образомъ изобутиленъ и воду. Опыты продолжаются.

Н. Н. Бекетовъ замѣчаетъ по поводу предыдущаго сообщенія слѣдующее: «Наблюденное докладчикомъ изомерное превращеніе триметилена въ пропиленъ, рѣшившее спорный вопросъ о возможности такой изомеризаціи, представляетъ большую аналогію съ тѣми явленіями химической диссоціаціи, когда между окончательными продуктами диссоціаціи и первоначально взятымъ веществомъ можетъ образоваться переходное соединеніе, напр. до извѣстной температуры (ниже 100°) PH_3 совсѣмъ не диссоціируетъ, затѣмъ при температурахъ между 200° и 300° образуется $P_2H_4 + H_2$; а при болѣе высокой температурѣ уже происходитъ полное распаденіе на P (частью красный) и H_2. То же и при опытахъ В. Н. Ипатьева, подтвердившихъ наблюденія Танатара: была достигнута температура 500°—600°, которая уже могла произвести разрывъ кольца въ триметиленѣ и превратить послѣдній въ пропиленъ, а при опытахъ Б. Н. Меншуткина и А. А. Волкова, повидимому, эта температура не была достигнута, а затѣмъ, когда температура была сразу возвышена, то уже произошла болѣе глубокая диссоціація».

В. Н. Ипатьевъ отвѣчаетъ Н. Н. Бекетову, что реакція не представляетъ случая диссоціаціи, а есть простое разложеніе, т. е. реакція необратимая.

Б. Н. Меншуткинъ замѣчаетъ, что опыты его и А. А. Волкова разложенія триметилена производились въ стеклянныхъ трубкахъ безъ присутствія желѣзныхъ стружекъ.

В. Н. Ипатьевъ, отвѣчая Б. Н. Меншуткину, указываетъ, что присутствію желѣза онъ не придаетъ въ данномъ случаѣ значенія, такъ какъ Танатаръ безъ желѣза наблюдалъ то же, что и докладчикъ. Несходство результатовъ своихъ опытовъ съ опытами Б. Н. Меншуткина и А. А. Волкова докладчикъ видитъ въ томъ, что они съ одной стороны держали очень низкую температуру, недостаточную для превращенія триметилена въ пропиленъ, а съ другой стороны—слишкомъ высокую, при которой происходило распаденіе съ образованіемъ C_2H_4.

Е. В. Биронъ указываетъ, что въ работѣ, произведенной имъ подъ руководствомъ Д. П. Коновалова, онъ получилъ при перегонкѣ тѣсной смѣси изобутилсѣрновиннокислаго барія съ большимъ избыткомъ окиси барія смѣсь непредѣльныхъ углеводородовъ, состоящихъ на $^2/_3$ изъ изобутилена и на $^1/_3$ изъ псевдобутилена. Хотя температура при перегонкѣ не поднималась выше 200°, слѣдовъ метилтриметилена нельзя было обнаружить: непредѣльные углеводороды нацѣло поглощались 2% растворомъ $KMnO_4$.

5) Ж. И. Іоцичъ—новый способъ полученія галоидопроизводныхъ спиртовъ.

«Въ прошломъ засѣданіи мною была сдѣлана замѣтка, что, продолжая свою работу надъ дѣйствіемъ цинка на α, β и γ галоидопроизводныя спиртовъ и ихъ уксусныхъ эфировъ [1]), для приготовленія ихъ я воспользовался реакціей дѣйствія магній-органическихъ соединеній на галоидопроизводныя алдегидовъ и кетоновъ.

Еще Гарцаролли [2]) показалъ, что при дѣйствіи цинкметила и цинкэтила на трихлороуксусный и трихлоробутиловый алдегидъ получаются соотвѣтствующіе трихлороспириты. Но, такъ какъ эта реакція не имѣла значенія общаго способа (благодаря трудности полученія цинкорганическихъ соединеній), то я воспользовался магнійорганическими соединеніями, которыя теперь, благодаря работамъ Гриньяра [3]), стали очень доступны.

Пока мною изучена эта интересная реакція на слѣдующихъ объектахъ:

1) Изъ хлораля при дѣйствіи магній-бромбензола въ эфирномъ растворѣ полученъ вторичный спиртъ—трихлорометилфенилкарбинолъ $C_6H_5—CHOH—CCl_3$, который оказался вполнѣ идентичнымъ съ полученнымъ мною ранѣе трихлороспиртомъ при дѣйствіи порошкообразнаго ѣдкаго кали на смѣсь хлороформа съ бензойнымъ алдегидомъ [4]). Спиртъ представляетъ глицеринообразную жидкость съ т. к. при 12 мм. 144°—146°. Выходъ его около 80% теоретическаго. При нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ спиртъ даетъ кристаллическій эфиръ съ т. п. 86°—87,5°, который въ свою очередь при дѣйствіи цинковыхъ стружекъ въ условіяхъ, указанныхъ мною, даетъ αα дихлорстиролъ съ т. к. 220°—221° при 765 мм.

2) Изъ хлораля и магній-*о*-бромтолуола полученъ трихлороспиртъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 920; 30, 998.

[2]) Lieb. Ann. 210.

[3]) V. Grignard. Ann. de Chim. et de Phys. (7) 24, 433.

[4]) Ж. Р. Х. О. 29, 97.

въ видѣ крупныхъ, безцвѣтныхъ кристалловъ: *o*-$CH_3—C_6H_4.CHOH—CCl_3$, т. п. 76°—77,5° т. к. 176° при 20 мм. Выходъ 80% теоретическаго. Съ уксуснымъ ангидридомъ даетъ кристаллическій эфиръ съ т. п. 65° и т. к. 165°—166° при 10 мм.

3) Хлораль при дѣйствіи магній-*п*-бромтолуола даетъ спиртъ: *п*-$CH_3C_6H_4—CHOH.CCl_3$ съ т. к. 61,5—62,5°.

Выходъ около 50% теоретическаго.

4) Бутилхлораль и магнійбромбензолъ даетъ спиртъ: $CH_3—CHCl—CCl_2—CHOH—C_6H_5$, очень густую жидкость, т. к. 180°—183° при 8 мм. Выходъ 78% теоретическаго.

Условія реакціи для вышеуказанныхъ синтезовъ трихлороспиртовъ слѣдующія: охлажденный алдегидъ разбавляется тройнымъ объемомъ эфира и охлаждается охладительной смѣсью до—20°. Къ охлажденному эфирному раствору прибавляется магнійорганическое соединеніе по каплямъ, при чемъ реакціонную колбу нужно все время сильно взбалтывать, чтобы образующійся при реакціи осадокъ не прилипалъ ко дну реакціонной колбы. Послѣ прибавленія нужнаго по теоріи количества магніеваго соединенія, продуктъ реакціи оставляется при комнатной температурѣ на три часа, а потомъ разлагается холодной водою. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію. Возьмемъ для примѣра хлораль:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} R \\ | \\ MgX \end{matrix} = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHOMgX; \\ | \\ R \end{matrix} \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH—OMgX \\ | \\ R \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ R \end{matrix} + Mg\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix}$$

5) Дѣйствіе магнійбромистаго этила на эпихлоргидринъ. Полученъ спиртъ съ т. к. 87°—88° при 9 мм. Выходъ около 58%. Спиртъ съ хлористымъ ацетиломъ далъ эфиръ съ т. к. 210°—214° при 778 мм. Реакцію образованія его можно выразить слѣдующими уравненіями:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2MgX \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OMgX \\ | \\ CH—CH_2—CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \text{ или } \begin{matrix} CH_2—CH_2—CH_3 \\ | \\ CHOMgX \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

Синтезъ, который здѣсь имѣлъ мѣсто, является вполнѣ аналогичнымъ тому, который былъ произведенъ Лопаткинымъ [1]) при дѣйствіи цинка на смѣсь іодистаго аллила и эпихлоргидрина».

6) Ж. И. Іоцичъ—о дѣйствіи цинка на спиртовые растворы галоидопроизводныхъ кетоновъ.

«1) При дѣйствіи цинковой пыли на спиртовый растворъ дибромацетофенона получено кристалическое вещество съ т. п. 20° и т. к. 201°. Съ гидроксиламиномъ полученъ оксимъ. Эти свойства его а также произведенный элементарный анализъ даетъ намъ право признать, что полученное вещество есть ацетофенонъ:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CHBr_2 \end{array} + Zn + \text{спиртъ } (80\%) \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2) Бромистоводородный пулегонъ подъ вліяніемъ цинковой пыли въ спиртовомъ растворѣ даетъ ментонъ и пулегонъ. Эта реакція была произведена Бекманомъ, [2]), мною была повторена, и я получилъ тѣ же результаты:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CO \\ \backslash \quad / \\ CBr \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CO \\ \backslash \quad / \\ C \\ \| \\ C \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH \quad CO \\ \backslash \quad / \\ CH \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

3) Зарновъ [3]) изучилъ дѣйствіе цинковой пыли на бутилхлораль и получилъ при этомъ хлоркротоновый алдегидъ и кротоновый алдегидъ.

Механизмъ этой реакціи можно объяснить, во-первыхъ, прямымъ возстановленіемъ водородомъ, образованіе котораго при реакціи можно допустить; во-вторыхъ образованіемъ цинкорганическаго

---

[1]) J. pr. Ch. (2) **30**, 393. Ж. Р. Х. О. **15**, 514 и **16**, 732.
[2]) Lieb. Ann. **262**, 24, *1891*.
[3]) Lieb. Ann. **164**, 93, *1871*.

соединенія, которое въ условіяхъ опыта разлагается также, какъ и другія цинкорганическія соединенія подъ вліяніемъ спирта и воды. И, наконецъ, третье допущеніе, что галоидопроизводныя кетоновъ и алдегидовъ фиксируютъ частицу воды, образуя бигидратную форму, а потомъ реагируютъ съ цинкомъ вполнѣ аналогично тому, какъ это имѣетъ мѣсто при галоидопроизводныхъ спиртовъ. Всѣ эти три случая можно выразить слѣдующими общими уравненіями:

$$\text{I-й}\quad \begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_2X\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + HX;\quad \text{II-й}\quad \begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_2X\end{matrix} + Zn = \begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_2ZnX\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_2ZnX\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown X\end{matrix}$$

$$\text{и III-й}\quad \begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_2X\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}R\\|\\C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\\|\\CH_2X\end{matrix};\quad \begin{matrix}R\\|\\C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\\|\\CH_2X\end{matrix} + Zn = \begin{matrix}R\\|\\COH\\||\\CH_2\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown X\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}R\\|\\COH\\||\\CH_2\end{matrix} = \begin{matrix}R\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Наблюдаемое при этой реакціи сильное выдѣленіе тепла говоритъ противъ перваго предположенія. Чтобы рѣшить, которое изъ двухъ послѣднихъ болѣе вѣроятно, нужно было изучить β и γ галоидопроизводныя кетоновъ и алдегидовъ по отношенію къ цинковой пыли, такъ какъ въ одномъ случаѣ должны получить возстановленные кетоны, а во второмъ возстановленные замкнутые спирты.

Для выясненія этого вопроса я воспользовался трихлорэтилиденацетономъ и трихлорэтилиденацетофенономъ.

а) При дѣйствіи цинковой пылью на спиртовый растворъ трихлорэтилиденацетофенона происходитъ очень бурная реакція. Получается кристаллическій продуктъ съ т. п. 50°—51° (исходный продуктъ плавится при 100°—102°); на воздухѣ онъ вскорѣ желтѣетъ и превращается въ жидкость съ сильнымъ хлорангидриднымъ запахомъ. Попытка получить изъ него уксусный эфиръ пока не увѣнчалась успѣхомъ. Элементарный анализъ далъ числа совершенно

подходящія, если представить, что отъ исходнаго продукта отнялась частица хлористаго водорода:

$$C_6H_5—CO—CH{=}CH—CCl_3 — HCl$$

При опредѣленіи частичнаго вѣса по Раулю получено 209, а нужно 215. Выходъ около 90%.

б) При дѣйствіи цинковой пылью на трихлорэтилиденацетонъ также происходитъ очень бурная реакція. Продуктъ реакціи является жидкимъ и очень нестойкимъ, на воздухѣ сильно осмоляется и пріобрѣтаетъ сильный хлорангидридный запахъ. Элементарный анализъ далъ числа очень близко подходящія къ формулѣ: $CO_3—CH—CH{=}{=}CH—CCl_3 — HCl$.

Изслѣдованіе продолжается».

7) Ж. И. Іоцичъ—о ацетиленмагніевыхъ соединеніяхъ. Новый общій способъ полученія спиртовъ съ ацетиленовой связью.

«Способность ацетилена и однозамѣщеныхъ ацетиленовъ образовать металлическія производныя натрія, мѣди и серебра навела меня на мысль сдѣлать попытку получить соотвѣтствующія цинковыя и магніевыя ацетиленовыя соединенія. Эти послѣднія, казалось мнѣ, должны обладать такими же свойствами, какъ и цинк-или магній-органическія соединенія, т. е. вступать въ реакціи съ кетонами, алдегидами, нитрилами, нитросоединеніями, эфирами одноосновныхъ и двуосновныхъ кислотъ, ангидридами, хлорангидридами и т. д. и давать соотвѣтствующія соединенія съ ацетиленовыми радикалами.

Два способа были намѣчены для полученія цинк- или магній-ацетиленовъ. Первый способъ прямое дѣйствіе ацетилена и однозамѣщеныхъ ацетиленовъ на готовыя металлоорганическія соединенія. Второй же—дѣйствіе магнія или цинка на соотвѣтствующія галоидопроизводныя ацетиленовъ (какъ напр., $CH{\equiv}CBr$, $C_6H_5 . C{\equiv}CI$ и др.

Первый способъ оказался настолько удачнымъ, что ко второму способу не пришлось прибѣгать.

Если взять магній-бромистый этилъ и подѣйствовать какимъ нибудь однозамѣщенымъ ацетиленомъ, то послѣдній нацѣло вытѣсняетъ углеводородный радикалъ, отдавая ему одинъ атомъ водорода, а самъ образуя мономагнійацетиленъ. Реакціи можно представить слѣдующими уравненіями:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ MgBr \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ ||| \\ CMgBr \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Такимъ путемъ былъ полученъ мономагнійфенилацетиленъ и мономагнійэнантилиденъ.

Эти интересныя соединенія вполнѣ подтвердили наши ожиданія; они, растворенные въ эфирѣ, сохраняются въ сосудахъ безъ видимаго разложенія, на воздухѣ не горятъ. Вода разлагаетъ соединенія по слѣдующему уравненію:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ C \\ ||| \\ CMgX \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{matrix} + Mg\begin{matrix} \diagup OH \\ -X \end{matrix}$$

Съ кетонами даютъ соотвѣтствующіе третичные спирты по уравненію

$$R' - CO - R'' + R - C \equiv CMgX = R'' - \begin{matrix} R' \diagdown \\ COMgX \\ \diagdown C \equiv C - R \end{matrix}$$

Этимъ способомъ были получены:

а) Изъ мономагнійфенилацетилена полученъ спиртъ

$$\begin{matrix} CH_3-COH-CH_3 \\ | \\ C\equiv C-C_6H_5 \end{matrix}$$

т. п. 53°. Выходъ 95% теоретическаго. Спиртъ этотъ вполнѣ идентичный со спиртомъ, полученнымъ Скосаревскимъ [1]) при дѣйствіи порошкообразнаго ѣдкаго кали на смѣсь ацетона и фенилацетилена. При дѣйствіи на него водной щелочью разлагается на компоненты: фенилацетиленъ и ацетонъ.

б) Изъ мономагнійфенилацетилена и метилциклогексанона полученъ спиртъ

$$CH_3 - CH \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \\ \diagdown CH_2 - COH \diagup \\ | \\ C\equiv C-C_6H_5 \end{matrix} CH_2$$

шелковистые кристаллы съ т. пл. 98°—99°.

Выходъ его 97% теоретическаго. Вполнѣ индентиченъ со спиртомъ Бертрана [2]).

в) Изъ мономагнійэтилидена и ацетона—спиртъ:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv C-COH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

т. кипѣнія 94°—96° при 10 мм. Выходъ около 80% теоретическаго.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, *1900*, 652.

[2]) Ж. Р. Х. О. 33, *1901*, 359.

Съ эфирами одноосновныхъ кислотъ:

a) Изъ мономагнійфенилацетилена и уксусноэтиловаго эфира полученъ спиртъ:

$$C_6H_5-C\equiv C-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}OH-C\equiv C-C_6H_5$$ тем. пл. 110°—110,5°.

Работа продолжается. Полученные результаты съ ацетиленомъ будутъ въ самомъ непродолжительномъ времени опубликованы».

8) З. А. Погоржельскій.—Отношеніе $\frac{CH_3}{CH_3}>COH-CH_2-$ $-CH_2-COH<\frac{CH_3}{CH_3}$ къ сѣрной кислотѣ. Испытано отношеніе гликола къ сѣрной кислотѣ различной крѣпости при 0° и обыкновенной температурѣ; при этомъ гликолъ нацѣло переходитъ въ соотвѣтственную γ—окись (съ т. к. 112°,5 при 760 мм.), тождественную съ ранѣе полученной докладчикомъ [1]) при гидратаціи диизокротила и диизобутенила помощью сѣрной кислоты. Такъ же относится гликолъ и къ соляной кислотѣ, уксусная же кислота въ этихъ условіяхъ не дегидратируетъ его въ окись. Найденнымъ отношеніемъ гликола къ сѣрной кислотѣ объясняется, почему при гидратаціи названныхъ углеводородовъ этой кислотой не удалось выдѣлить гликолъ, и подтверждается высказанное тогда предположеніе, что при этихъ условіяхъ онъ существовать не можетъ.

Названный выше двутретичный γ—гликолъ докладчикъ получилъ изъ средняго этиловаго эфира янтарной кислоты и іодистаго магнійметила, согласно указаніямъ Гриньяра [2]), Массона [3]) и Валёра [4]). Гликолъ этотъ, очищенный кристаллизаціей изъ хлороформа, равно какъ и очищенный возгонкой плавился около 88°,5—89°. Въ виду того, что даваемая докладчикомъ т. плавленія ниже той, которую даетъ (92°—93°) Зелинскій [5]), получившій ранѣе этотъ гликолъ, примѣнивши реакцію магнійорганическихъ соединеній къ ацетонилацетону, докладчикъ указываетъ, что т. плавленія онъ опредѣлялъ въ стаканчикѣ съ сѣрной кислотой при постоянномъ помѣшиваніи.

Е. В. Биронъ докладываетъ:

9) Отъ имени П. Д. Хрущова—кріоскопическія изслѣдованія. Авторъ подробно описываетъ разработанный имъ методъ и приборъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 30 984.

[2]) Annales chim. phys. [7] **24**. 433.

[3]) C. R. **132**. 438.

[4]) C. R. **132**. 833.

[5]) Дневникъ XI Съѣзда. 466.

для кріоскопическихъ опредѣленій съ помощью термометра Гриффитса и Каллендера, позволяющаго дѣлать отсчеты съ точностью 0,0001°. Изслѣдованы водные растворы NaCl, KCl, KBr, K_2SO_4, $Pb(NO_3)_2$, H_2SO_4 и тростниковаго сахара. Выводы изъ изслѣдованія слѣдующіе: 1) Методъ измѣренія температуръ электрическимъ термометромъ является наиболѣе чувствительнымъ, точнымъ и надежнымъ, когда приходится изслѣдовать точки замерзанія растворовъ. 2) Величина коэффиціента пониженія, а слѣдовательно и величина молекулярнаго пониженія, не зависитъ во всѣхъ водныхъ растворахъ одинаковымъ образомъ отъ разбавленія: законы измѣненія этой величины съ разбавленіемъ не даютъ основанія видѣть въ нихъ проявленія прямой аналогіи съ ходомъ процесса диссоціаціи, какъ того требуетъ гипотеза Аррениуса.

Слѣдующія три работы изъ лабораторіи проф. Н. А. Бунге:

10) Отъ имени В. Пагирева—объ опредѣленіи кальція въ видѣ щавелевокислой соли. Вмѣсто обычнаго способа осажденія кальція, авторъ предлагаетъ прибавлять къ нейтральному раствору соли кальція избытокъ щавелевой кислоты и затѣмъ уже нейтрализовать амміакомъ. При этомъ получается болѣе крупнозернистый, чѣмъ при обычномъ осажденіи, осадокъ, легко отстаивающійся и промывающійся, не проходящій черезъ фильтръ. Составъ осадка, какъ и при обычномъ осажденіи, $CaC_2O_4.3H_2O$.

11) Отъ имени Я. М. Рабиновича—изслѣдованіе продажнаго бензина. Въ четырехъ сортахъ продажнаго бензина оказалось преобладающей часть, кипящая 70°—90°; температуры вспышки и воспламененія для изслѣдованныхъ образцовъ лежали между—10° и —12°.

12) Отъ имени Д. Кудиша—испытаніе кіевскихъ продажныхъ керосиновъ. Изслѣдованы шесть разныхъ образцовъ бакинскихъ керосиновъ, оказавшихся вполнѣ отвѣчающими даннымъ, установленнымъ для хорошаго керосина.

13) Отъ имени Г. И. Петренко—отношеніе H_2O_2 къ солямъ фосфорной кислоты. Изслѣдованіе полученныхъ авторомъ $(NH_4)_3\ PO_5$ и Na_3PO_6 привело къ выводу, что это соли фосфорной кислоты съ перекисями металловъ.

14) Отъ имени П. В. Казанецкаго—дѣйствіе H_2O_2 на углекислыя соли. Дѣйствуя H_2O_2 на углекислыя соли NH_4 и Na, авторъ получилъ соединенія, въ которыхъ по одному водороду гидроксила угольной кислоты замѣщено остаткомъ перекиси металла. Полученныя соли рѣзко отличаются отъ солей надъугольной кислоты, полученныхъ электролизомъ.

15) Отъ имени П. Г. Меликова—отношеніе перекиси водорода къ нѣкоторымъ солямъ. Разбирая различныя комбинаціи окисей, перекисей, кислотъ и надкислотъ, авторъ приходитъ къ выводу, что: 1) при дѣйствіи H_2O_2 образуются надкислоты элементами четныхъ рядовъ съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ; 2) изъ типическихъ элементовъ образуетъ при дѣйствіи H_2O_2 надкислоту только боръ, элементъ съ амфигенными свойствами; 3) типическія элементы съ кислотными свойствами могутъ образовать соли надкислотъ только при электролизѣ солей.

16) Отъ имени Л. В. Писаржевскаго—дѣйствіе H_2O_2 на соли ванадіевой и надванадіевой кислотъ; термохимическое изслѣдованіе. Выводы автора слѣдующіе: Въ водномъ растворѣ: $KVO_3+O=$ $=LVO_4-14{,}076$ кал. Кромѣ соединенія KVO_4 въ водномъ растворѣ существуетъ высшая форма, представляющая или $KVO_4.\ H_2O_2$ или соль KVO_5. Теплота реакціи различныхъ количествъ H_2O_2 на соотвѣтствующую кислоту можетъ дать указаніе на распаденіе надкислоты въ растворѣ; такъ постоянство тепловаго эффекта при дѣйствіи свыше 2 частицъ H_2O_2 на KVO_3 и MoO_3 указываетъ, что KVO_4 H_2O_2 и $MoO_3.\ 2H_2O_2$ не разлагаются; наоборотъ, непостоянство теплоты реакціи $H_2WO_4+H_2O_2$ указываетъ на распаденіе надвольфрамовой кислоты на H_2WO_4 и H_2O_2.

17) Отъ имени Н. Я. Демьянова—о дѣйствіи брома на метилтриметиленъ въ отсутствіи свѣта. Кромѣ главной фракціи, представляющей $CH_3—CHBr—CH_2—CH_2Br$, авторъ получилъ еще бромюры C_4H_7Br и $C_4H_7Br_3$, строеніе которыхъ по его мнѣнію: $CH_3—$

$$CBr\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2\end{matrix}\right. \text{ и } CH_3—CBr_2—CH_2—CH_2Br.$$

18) Отъ имени Н. И. Курсанова — о дициклогексилѣ и диметилдициклогексилѣ. Дѣйствіемъ металлическаго натрія на іодистый циклогексанъ $C_6H_{11}J$ полученъ дициклогексилъ $C_6H_{11}—C_6H_{11}$ съ т. к. 235° при $H=752$ мм. Удѣльный вѣсъ его $d^0{}_0=0{,}8777$; $d^{20}{}_0=$ $0{,}8644$. Тѣмъ же способомъ изъ метилгексаметиленіодида $CH_3C_6H_{10}J$ приготовленъ диметилдициклогексилъ $CH_3.C_6H_{10}—C_6H_{10}.CH_3$ съ т. к. 264° при $H=761$ мм. и удѣльнымъ вѣсомъ $d^0{}_0=0{,}8924$; $d^{20}{}_0=$ $0{,}8789$. Углеводородъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво $[\alpha]_D=-3°44'$.

При этой реакціи также получаются въ значительныхъ количествахъ соотвѣтствующіе нафтенъ и нафтиленъ. Образованіе этихъ побочныхъ продуктовъ объясняется тѣмъ, что на ряду съ образо-

ваніемъ конденсированнаго углеводорода идетъ отщепленіе галоидоводородной кислоты отъ галоиднафтена, при чемъ получается нафтиленъ. Галоидоводородная кислота + Na возстановляютъ галоиднафтенъ въ нафтенъ.

19) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и И. Ф. Гутта. Продолжая [1]) изучать реакціи конденсаціи эквимолекулярныхъ смѣсей циклическихъ кетоновъ и α-галоидозамѣщенныхъ эфирныхъ кислотъ подъ вліяніемъ магнія, авторы сообщаютъ дальнѣйшіе результаты ихъ изслѣдованія.

«Въ нѣкоторыхъ случаяхъ выходы на искомый продуктъ значительно повышаются, если замѣнить бромоэфиръ іодоэфиромъ. Пока получены слѣдующіе продукты конденсаціи: метил(1)циклопентанол(3)уксусный эфиръ въ довольно хорошихъ выходахъ, съ температурой кипѣнія 107°—109° при H=12 мм., исходя изъ метил(1)циклопентанона(3) и бромоуксуснаго эфира. Сперанскій [2]) для этого соединенія, полученнаго реакціей съ цинкомъ, даетъ темп. кип. 113°—115° при H=11 мм.

Метил(1)циклогексанонъ(3), реагируя съ α-бромизомаслянымъ эфиромъ въ присутствіи магнія, далъ намъ 55% теоретическаго выхода на искомый продуктъ конденсаціи [3])—метилъ(1)циклогексанол(3)изомасляный эфиръ(3)—съ температурой кипѣнія 131°—132° при H=12 мм.

Циклогептанонъ (суберонъ) съ бромоуксуснымъ эфиромъ и магніемъ далъ намъ въ хорошихъ выходахъ циклогептанол(1)уксусный эфиръ(1) съ темп. кип. 133°—134° при H=11 мм.

Какъ эти, такъ и раньше полученные продукты конденсаціи представляютъ сложные эфиры β-оксикислотъ, а потому должны были, отдавая элементы воды, легко переходить въ непредѣльные эфиры. Для осуществленія этого перехода мы обратились къ щавелевой кислотѣ, которая, какъ показали изслѣдованія Зелинскаго и Цѣликова, во многихъ случаяхъ при низкой температурѣ дегидратируетъ органическія соединенія. И дѣйствительно, непродолжительное нагрѣваніе (1 ч. — 2 ч.) вышеназванныхъ соединеній съ кристаллической щавелевой кислотой превращаетъ ихъ въ эфиры соотвѣтствующихъ непредѣльныхъ кислотъ, которые въ нѣкоторыхъ случаяхъ, распадаясь далѣе съ выдѣленіемъ угольной кислоты и

[1]) Ж. Р. Х. О. *1901.* 730.

[2]) Ж. Р. Х. О. *1901.* 626.

[3]) Браунъ (Lieb. Ann. 314, 173), вводя въ реакцію цинкъ, не могъ получить этого продукта конденсаціи.

спирта, даютъ непредѣльные углеводороды. Такое отношеніе наблюдается, напримѣръ, для метил(1)циклогексанол(3)пропіоноваго эфира(3), превращенія котораго выражаются слѣдующими уравненіями:

```
        CH3                                              CH3
        |                                                |
        CH                                               CH
CH2 /      \ CH2                                  CH2 /     \ CH2
    |      |    / CH                                  |     |
CH2 \      / C ———— CH — CH3 = H2O + CH2 \     / C = C — CH3
        CH2              |                                 CH2          |
                         COOC2H5                                        COOC2H5
```

$\alpha = +0°14'$ ($l = 0{,}25$ децим.) $\alpha = +11°29'$ ($l = 0{,}25$ децим.).
$[\alpha]_D = +48{,}41°$

```
        CH3
        |
        CH                                   CH3
CH2 /      \ CH2                             |
    |      |                                 CH
CH2 \      / C = C—CH3 = CO2 + CH2 /     \ CH2
        CH2        |                       |     |
                   COOH                CH2 \     / C = CH — CH3
                                             CH2
```

$\alpha = +11°33'$ ($l = 0{,}25$ децим.).
$[\alpha]_D = +56{,}63°$

Темп. кип. этого непредѣльнаго углеводорода—C_9H_{16}—150°—151° (попр.).

Метил(1)циклогексанол(3)изомасляный эфиръ(3) также легко подъ вліяніемъ щавелевой кислоты отдаетъ воду, превращаясь въ непредѣльный эфиръ по равенству:

```
        CH3
        |
        CH                                              CH3
CH2 /      \ CH2                                        |
    |      |   / OH                                     CH
CH2 \      / C ———— C—COOC2H5 = H2O + CH2 /     \ CH2
        CH2          /  \                   |     |
                  CH3   CH3             CH2 \     // C—C—COOC2H5
                                              CH       /  \
                                                    CH3   CH3
```

$\alpha = +10°47'$
$[\alpha]_D = +45{,}59°$

Во всѣхъ изслѣдованныхъ пока случаяхъ бросается въ глаза рѣзкое повышеніе оптической дѣятельности при переходѣ предѣльнаго соединенія, болѣе богатаго асимметрическими атомами угля къ непредѣльному, обладающему только однимъ асимметрическимъ углероднымъ атомомъ.

Описанныя здѣсь соединенія анализированы и прочія константы ихъ опредѣлены».

20) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и студ. А. Теснера. Синтезъ 1, 2, 3 триметилпентаметилена. «Исходнымъ матеріаломъ для синтеза этого углеводорода послужилъ 1, 3—диметилциклопентанонъ(2), впервые полученный и описанный Зелинскимъ и Рузскимъ. Вводя этотъ кетонъ въ реакцію съ магнійіодметиломъ и разложивши образовавшійся кристаллическій продуктъ конденсаціи водой, авторы получили третичный алкоголь строенія:

```
             CH3
             |
             CH
           /    \         OH
      CH2          C <
       |           |      CH3
      CH2 ——————  CH
                  |
                  CH3
```

Этотъ послѣдній однако настолько легко отдаетъ элементы воды, что его нѣтъ возможности изолировать въ индивидуальномъ состояніи даже при перегонкѣ въ пустотѣ. Поэтому спиртъ этотъ былъ непосредственно обработанъ избыткомъ іодистоводородной кислоты уд. вѣса 1,96 и нагрѣтъ до 230°. Образовавшійся углеводородный слой былъ снятъ, промытъ, высушенъ и при фракціонировкѣ далъ главную часть съ температурой кипѣнія 105° — 107° (H=742) при уд. вѣсѣ $d^{18°}_{4°} = 0{,}7504$.

Углеводородъ анализированъ, строеніе его должно быть:

```
        CH3
        |
        CH
       /  \
    CH2    CH—CH3        1, 2, 3 триметил-
     |      |            циклопентанъ.
    CH2 —— CH
            |
            CH3
```

Отношеніе его къ крѣпкой азотной кислотѣ таково же, какъ метил- и диметилпентаметилена: чрезвычайно легко подвергается ея окисляющему дѣйствію.

Синтезъ триметилированнаго пентаметилена имѣлъ особый интересъ для нашей лабораторіи въ виду того, что недавно было доказано работой [1]) Зелинскаго и Лепешкина, что продуктъ возстановленія изолавролена (C_8H_{14})—дигидроизолавроленъ (C_8H_{16}) есть производное гексаметилена, а не пентаметилена, какъ можно было бы думать, основываясь на данной Бланомъ формулѣ изолавролена:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & & C-CH_3 \\ | & & \| \\ CH_2 & - & CH \end{array}$$

1, 1, 2-триметилпентаметиленъ, представляющій продуктъ возстановленія углеводорода только что приведенной формулы, пока неизвѣстенъ. Но мы сейчасъ описали изомерный ему рядовой 1, 2, 3-триметилпентаметиленъ, изъ свойствъ котораго заключаемъ, что температура кипѣнія этого неизвѣстнаго еще 1, 1, 2-триметилпентаметилена, какъ заключающаго двѣ метильныя группы при одномъ углѣ, не можетъ быть выше 105°—107°, а, слѣдовательно, дигидроизолавроленъ Зелинскаго и Лепешкина, кипящій при 114° (попр.) ни въ какомъ случаѣ не можетъ быть производнымъ пентаметилена. Сравнивая удѣльныя вѣса изомерныхъ 1, 2, 3-триметилпентаметилена и дигидроизолавролена замѣчаемъ и тутъ громадную разницу».

21) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго объ оптической дѣятельности простѣйшихъ производныхъ метилпентаметилена и метилгексаметилена. Исходнымъ матеріаломъ служили метил(1)циклопентанонъ(3) Землера и метил(1)циклогексанонъ(3) Валлаха. Переходя отъ кетоновъ къ спиртамъ, къ ихъ бромидамъ и іодидамъ, отымая затѣмъ элементы галоидоводородной кислоты или воду отъ спиртовъ, авторъ получалъ изомерные непредѣльные углеводороды циклическаго характера. Въ цѣломъ рядѣ случаевъ замѣчается сильное повышеніе оптической дѣятельности по мѣрѣ перехода къ непредѣльному соединенію. Такъ, получено два изомерныхъ метилциклопентена (C_6H_{10}) съ темп. кип. 71°—72° и 69°, каждый изъ этихъ углеводородовъ имѣетъ соотвѣтственно опт. дѣятельность

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1901* г. 549; Liebig's Ann. 319, 303.

$[\alpha]_D = +21,83°$ и $59,07°$. Строеніе углеводорода съ большей опт. дѣятельностью несомнѣнно такое:

```
          CH3
          |
          CH
        /    \
     CH2      CH = C6H10
     |        ||
     CH2  —   CH
```

Взаимоотношенія этихъ углеводородовъ, оптическая дѣятельность которыхъ, благодаря простотѣ ихъ состава, пріобрѣтаетъ теоретическій интересъ, предстоитъ еще выяснить.

Что касается метилциклогексеновъ (C_7H_{12}), то, въ зависимости отъ условій ихъ происхожденія путемъ той или другой реакціи, авторомъ изолированы оптически дѣятельные метилциклогексены, кипящіе въ предѣлахъ одного градуса, со слѣдующимъ вращеніемъ:

1.	105,5°—106°	(попр.)	$[\alpha]_D =$	+17,78°
2.	105,5°—106°	»	»	+30,30°
3.	105,5°—106,5	»	»	+48,29°
4.	103°	»	»	+81,47°

Метилциклогексенъ съ высокимъ вращеніемъ полученъ недавно Кондаковымъ и Шиндельмейзеромъ [1]) изъ метилциклогексанбромида(3) автора [2]).

Значеніе двойной связи, какъ фактора, сильно повышающаго оптическую дѣятельность углеводородовъ, видно, между прочимъ, и на диметилциклогексенѣ (C_8H_{14}), полученномъ Зелинскимъ и Цѣликовымъ [3]). Изученіе оптической дѣятельности непредѣльныхъ циклическихъ углеводородовъ можетъ дать въ нѣкоторыхъ случаяхъ вполнѣ опредѣленный отвѣтъ объ ихъ строеніи и степени химической однородности. Изслѣдованіе въ этомъ направленіи обѣщаетъ дать, повидимому, не лишенные интереса результаты.

22) Отъ имени А. М. Настюкова—о реакціи между бензоломъ и целлюлозой. Предварительное сообщеніе. Дѣйствуя бензоломъ на растворъ целлюлозы въ крѣпкой H_2SO_4 и разлагая затѣмъ кислый растворъ водой, авторъ получилъ темнобурый порошокъ, нерастворимый въ обычныхъ растворителяхъ. Въ HNO_3 онъ от-

---

[1]) J. pr. Chem. [2], 61, 485.

[2]) Zelinsky, Berl. Ber. 30, 1534.

[3]) Ж. Р. Х. О. *1901*. 661; Berl. Ber. 34, 3255.

части растворяется, причемъ нерастворившійся остатокъ нитруется. На основаніи анализовъ нитропродуктовъ авторъ предполагаетъ, что полученное вещество есть тетрафенилцеллюлоза, въ сложной частицѣ которой еще имѣется замѣщеніе водородовъ сульфоксиломъ и нитрогруппами.

23) Отъ имени А. Джавалова—о борнокислыхъ соляхъ гидразина. Изъ лабораторіи проф. А. П. Сабанѣева. Нейтрализованіемъ раствора борной кислоты растворомъ гидрата гидразина и сгущеніемъ раствора авторъ получилъ ромбическіе кристаллы соли состава $(N_2H_4)_2$ $(H_2B_4O_7)_3 10H_2O$. Въ пустотѣ соль теряетъ половину, при 100° всю кристаллизаціонную воду; при 250°—260° соль получаетъ составъ: $(N_2H_4)_2$ $(B_2O_3)_6$.

Полученъ рядъ статей, доложенныхъ авторами на XI Съѣздѣ, для напечатанія ихъ въ Журналѣ, именно отъ: Б. Ф. Браунера, В. С. Зернова, В. А. Кистяковскаго, І. Цельтнера, А. Е. Чичибабина.

Матеріалы для изученія процесса застуднѣванія.

С. Я. Левитеса.

Къ характернымъ признакамъ коллоидальнаго тѣла должно несомнѣнно отнести свойство образовывать студни, т. е. выдѣляться изъ растворовъ въ студенистомъ состояніи, а также набуханіе, или способность къ поглощенію большаго или меньшаго количества жидкости, въ зависимости отъ природы коллоида. Оба эти свойства находятся въ тѣсномъ соотношеніи между собою и обусловливаются особой структурой коллоида. Бютчли[1]) первый указалъ на особенную структуру нѣкоторыхъ органическихъ коллоидовъ и опредѣляетъ ее какъ ячеистую, сѣтчатую и т. п. Ванъ-Беммеленъ [2]) допускаетъ подобное строеніе и для неорганическихъ коллоидовъ.

Мы еще не вправѣ въ настоящее время съ достаточной опредѣленностью установить свой взглядъ на микроструктуру коллоида. На основаніи наблюдаемыхъ явленій въ коллоидахъ должно съ большею вѣроятностью допустить, что между отдѣльными комплексами молекулъ (мицеліи Нэгели) какъ и въ самыхъ мицеліяхъ заключаются свободныя полости, конечно весьма малаго размѣра, которыя въ состояніи внѣдрять въ себя жидкость такимъ образомъ,

---

[1]) Bütschli. Verhandlungen d. naturhistorischen Vereines zu Heidelberg 5. *1895*.

[2]) Van Bemmelen, Zeitschr. f. anorganische Chemie. 13. *1897*.

что вещество насквозь пропитывается ею. Количество проникающей жидкости зависитъ какъ отъ природы коллоида, такъ и отъ характера самой жидкости.

Изслѣдованіе явленія застуднѣванія — вопросъ далеко не новый и неоднократно предпринималось химиками, причемъ главное вниманіе было обращено на изученіе процесса застуднѣванія бѣлковъ. Моя работа имѣетъ цѣлью изучить нѣкоторые частные случаи, наблюдаемые при студенизаціи извѣстныхъ органическихъ коллоидовъ.

Насколько сдѣланные нами ниже выводы относительно этого процесса окажутся пригодными для всѣхъ коллоидовъ, будетъ видно изъ дальнѣйшихъ изслѣдованій.

При наблюденіи за процессомъ образованія студней легко замѣтить, что застуднѣваніе имѣетъ мѣсто лишь въ условіяхъ опредѣленнаго минимума содержанія коллоида въ растворѣ, причемъ это минимальное количество, потребное для наступленія студенизацій, вполнѣ зависитъ отъ природы коллоида. Скорость застуднѣванія опредѣляется концентраціей и температурой, находящимися между собою въ обратномъ отношеніи. При данной концентраціи раствора студень образуется тѣмъ быстрѣе, чѣмъ ниже температура,—и, наоборотъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ образованіе студня наступаетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ растворъ концентрированнѣе. При обыкновенной температурѣ въ безвоздушномъ пространствѣ этотъ процессъ идетъ скорѣе, чѣмъ при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи.

Все сказанное относится къ тому случаю, когда имѣется чистый растворъ коллоида, въ нашемъ случаѣ водный. Если же къ раствору будетъ прибавлено другое тѣло, въ водѣ растворимое, то картина совершенно измѣняется. Въ особенности примѣчательно въ этомъ отношеніи в л і я н і е м и н е р а л ь н ы х ъ с о л е й.

При изученіи явленій застуднѣванія бѣлковъ (Acidalbumin и Alkalbumin) было впервые замѣчено вліяніе солей. Кизерицкій и Розенбергъ [1]) показали, что скорость образованія студня существенно зависитъ отъ присутствія солей и что свободные отъ вліянія этихъ послѣднихъ бѣлки (Acidalbumin, Alkalbumin) вовсе не застуднѣваютъ. Позже Дастръ и Флореско [2]) открыли вліяніе солей на процессъ застуднѣванія глутина. Но эти изслѣдователи невѣрно истолковали наблюденное ими явленіе. Они предполагали, что подъ вліяніемъ солей ($NaCl$, NH_4Cl, KJ) при продолжительномъ нагрѣваніи въ термостатѣ глутинъ разлагается съ образованіемъ г л у т и н п е п т о-

---

[1]) Conheim. Chemie der Eiweisskörper.

[2]) Dastre et Floresco. Arch. de physiologie *1895*.

новъ. Мернеръ [1]) провѣрилъ опыты, произведенные Дастромъ и Флореско и показалъ, что при условіяхъ, описанныхъ этими изслѣдователями, происходитъ лишь замедленіе въ проявленіи образованія студня, и что подъ вліяніемъ KJ въ опредѣленной концентраціи раствора глутина студень можетъ вовсе не образоваться.

Такимъ образомъ, изъ краткаго перечня работъ по вопросу объ образованіи студней видно, что никто изъ авторовъ не указалъ на роль солей въ трактуемомъ процессѣ, ограничиваясь констатированіемъ фактической стороны дѣла.

Желая изслѣдовать роль солей въ процессѣ образованія студней, я обратился къ изученію трехъ органическихъ коллоидовъ, въ которыхъ способность къ образованію студня выражена въ высшей мѣрѣ. Эти тѣла суть: глутинъ, дельтагалактанъ [2]) и крахмалъ.

Глутинъ, какъ извѣстно, даетъ отличный студень изъ воднаго раствора 1:100; дельтагалактанъ изъ воднаго раствора 1:500, а крахмалъ изъ значительно концентрированнаго раствора (см. ниже). Постановка моихъ опытовъ была такая же, какъ у Мернера. Въ эрленмееровскую колбу емкостью въ 110 кб. с. помѣщалось 50 кб. с. раствора (соотвѣтственно 5 грм. глутина; 0,5 грм. дельта-галактана) и 50 кб. с. воднаго раствора солей; смѣси тщательно взбалтывались; затѣмъ наблюдалось время застуднѣванія. Такимъ образомъ въ 100 кб. с. обоихъ растворовъ содержалось 10 гр. соли. Для контроля бралась такая же точно колбочка съ тѣмъ же содержаніемъ коллоида, но безъ соли, т. е. только чистый водный растворъ; время запаздыванія считалось съ момента застуднѣванія воднаго раствора. Результаты приведены въ таблицѣ. При глутинѣ въ началѣ таблицы указываю на результаты Мернера, такъ какъ они въ большей или меньшей мѣрѣ совпадаютъ съ моими данными.

---

[1]) Mörner, Zeitschr. f. physiolog. Chemie *1899*.

[2]) Способъ приготовленія δ-галактана. Дельта-галактанъ или железа (Pagen) лучше всего получается такимъ образомъ. Продажный агаръ-агаръ сначала обработываютъ слабой уксусной кислотой, промывъ массу до совершенно нейтральной реакціи, дѣйствуютъ очень слабымъ растворомъ (1%) амміака. Послѣ вторичнаго промыванія до нейтральной реакціи, вещество растворяютъ въ горячей водѣ, быстро фильтруютъ и, охладивъ спиртомъ и сливъ послѣдній, переносятъ въ абсолютный эфиръ, гдѣ дельта-галактанъ постепенно затвердѣваетъ. Бауэръ даетъ для него формулу ($C_6H_{10}O_5$). По всей вѣроятности, его формула будетъ $(C_6H_{10}O_5)_n$. При окисленіи азотной кислотой даетъ слизевую кислоту. При кипяченіи (въ автоклавѣ) подъ давленіемъ въ нѣсколько атмосферъ онъ переходитъ въ галактозу, образуя попутно и декстринообразныя тѣла. Галактанъ не возстановляетъ металлическихъ окисловъ, но даетъ реакцію съ двуатомными фенолами; реакцію Селиванова (съ резорсиномъ), Толленса (съ флороглуциномъ).

Соли.	Застудневание запоздало.									Застудневание опередило.				Примѣчаніе.
	5 гр. глут. + 10 гр. соли+100 куб. сант. воды.			2,5 гр. глут.+10 гр. соли+100 куб. сант. воды.			0,5 гр. галакт. + 10 гр. соли + 100 куб. сант. воды.			Соли.	5 гр. глут. + 10 гр. соли+100 куб. сант. воды.			
	Ч.	М.	Комнатная температура.	Ч.	М.	Комнатная температура.	Ч.	М.	Комнатная температура.		Ч.	М.	Комнатная температура.	
NH_4Cl . . .	—	40	13°—15 С.	1	20	13°—15° С.	0	0	16°—17° С.	Na_2SO_4 . .	—	20	16°—17° С.	Время застудневанія водн. раствора (5%) глутина 45 минутъ.
$NaCl$	—	40	Мернеръ.	1	20	Мернеръ.	0	0		$(NH_4)_2SO_4$.	—	20		
KCl	—	30		1	10		0	0		$ZnSO_4$ . .	—	10		
KJ.	2	50		20	—		1	15		$MgSO_4$ . .	—	10		
KBr	1	05	16°—17° С.	3	35	16°—17° С.	-	20						
$NaBr$. . . .	1	05		3	35		—	20						
NH_4J. . . .	3	30		—	—		—	—						
NaJ	2	45		—	—		—	—						
KNO_3 . . .	1	25		—	—		—	—						
NH_4NO_3. . .	2	25		8	—		—	—						
$KCNS$ . . .	—	—	не застудневаетъ.	—	—	не застудневаетъ.	—	—	не застудневаетъ.					
NH_4CNS. . .	—	—		—	—		—	—						
$Ba(CNS)_2$ . .	—	—		—	—		—	—						
Ревосинъ . .	—	—		—	—		—	—	не застудневаетъ.					
Пирогаллолъ .	—	—		—	—		—	—						

Необходимо замѣтить, что приведенныя цифры запаздыванія имѣютъ относительное значеніе, такъ какъ внѣшняя температура оказываетъ большое вліяніе на ходъ процесса; чѣмъ выше температура, тѣмъ значительнѣе замедленіе.

Для дельта-галактана наблюденія производились, какъ было указано выше. Концентрація употребленныхъ веществъ была такова: соли 10 гр., дельта-галактана 0,5 гр. на 100 куб. сант. воды.

Извѣстно, что крахмалъ въ холодной водѣ нерастворимъ; по мѣрѣ повышенія температуры переходитъ въ аморфную, тягучую, клейкую массу — клейстеръ, который по остываніи переходитъ въ болѣе или менѣе плотный студень. Относительно физическаго состоянія крахмала въ клейстерѣ существуютъ два предположенія. Одни считаютъ, что крахмалъ въ клейстерѣ находится въ растворенномъ состояніи, другіе, наоборотъ, принимаютъ, что крахмалъ въ клейстерѣ находится въ состояніи сильнѣйшаго набуханія. Во всякомъ случаѣ, клейстеризація весьма характерный признакъ для крахмала, и температура, при которой крахмалъ переходитъ въ клейстеръ, постоянна для даннаго сорта крахмала и различна для разныхъ сортовъ крахмала.

Желая изслѣдовать вліяніе солей на процессъ застуднѣванія крахмала, я раньше всего обратился къ изученію вліянія солей на процессъ клейстеризаціи. Оказалось, что соли понижаютъ температуру клейстеризаціи, и въ зависимости отъ рода соли и концентраціи раствора, это пониженіе можетъ достигнуть значительной величины.

Пшеничный крахмалъ (температура клейстеризаціи 66°—68°) подъ вліяніемъ разныхъ солей превращается въ клейстеръ въ присутствіи солей:

	10% растворъ	20% растворъ
Роданистаго аммонія . .	46°—48° С.	—
» калія . . .	46°—48°	—
Іодистаго калія	—	46°—48°
» натрія	—	46°—48°
Бромистаго калія. . . .	—	52°—54°
» натрія . . .	—	52°—54°
Азотнокислаго аммонія. .	—	52°—54°

Въ 15—20% растворѣ роданистыхъ солей, 40% растворѣ іодистаго калія, натрія и 50—60% растворѣ бромистаго калія, натрія— клейстеризація уже происходитъ при обыкновенной температурѣ. Замѣтимъ кстати, что всѣ сорта крахмала, безъ исключенія, клейстеризуются при $87^1/_2$° С.

Въ дальнѣйшемъ оказалось, что клейстеръ съ содержаніемъ 10% и даже менѣе роданистыхъ солей аммонія и калія, іодистыхъ калія и натрія плотнаго студня не образовалъ, даже по прошествіи 48 часовъ и при температурѣ + 1° C. жидкость остается только густой клейстерообразной. Чѣмъ концентрированнѣе соляной растворъ, тѣмъ смѣсь при нагрѣваніи все болѣе и болѣе разжижается и можетъ быть доведена до того, что она будетъ хорошо процѣживаться черезъ фильтровальную бумагу. Въ этомъ случаѣ получается несомнѣнно настоящій растворъ безъ признаковъ опалесценціи.

Въ болѣе выраженной формѣ наблюдается вліяніе солей на процессъ застуднѣванія растворимаго крахмала. Растворимый крахмалъ изъ концентрированнаго раствора обладаетъ также способностью выдѣляться въ видѣ студня. Продажный растворимый крахмалъ или приготовленный по способу Зульковскаго и выдѣленный изъ глицериноваго раствора спиртомъ, при продолжительномъ кипяченіи даетъ возможность приготовить растворъ съ содержаніемъ 10—20 частей крахмала на 100 воды. Такой растворъ по остываніи даетъ довольно плотный студень. Въ виду медленности хода процесса надо было отказаться отъ наблюденія замедленія подъ вліяніемъ солей, какъ это мы дѣлали при глутинѣ и галактанѣ, а прямо наблюдать условія, при которыхъ застуднѣваніе вовсе не совершается. Опытъ показалъ, что и здѣсь при содержаніи 10% и даже менѣе роданистыхъ, іодистыхъ солей калія и натрія застуднѣванія вовсе не происходитъ; въ этомъ случаѣ получаются совершенно прозрачныя жидкости почти безъ всякой опалесценціи. Менѣе выражено вліяніе хлористыхъ калія и натрія.

Итакъ, мы видѣли, что многія соли не только способны замедлять процессъ образованія студня, но могутъ даже воспрепятствовать совершенному его образованію и не только однѣ соли, но и другія тѣла, какъ дву- и трехатомные фенолы препятствуютъ образованію студня, галактана и крахмала. Нельзя сомнѣваться въ томъ, что число такихъ тѣлъ можетъ быть очень велико.

Чтобы выяснить роль солей въ трактуемомъ вопросѣ, надобно раньше доказать, что соли и прочія тѣла въ этомъ случаѣ химически не соединяются съ испытуемыми коллоидами. Достигается это очень легко, стоитъ только не застуднѣвшія жидкости подвергнуть діализу, тогда по удаленіи большей части соли, коллоиды сейчасъ же застуднѣваютъ и по удаленіи всей соли коллоидъ получается безъ малѣйшаго измѣненія въ своихъ свойствахъ.

Разъ доказано, что химическаго взаимодѣйствія въ этомъ случаѣ

нѣтъ, то ясно, что причина необразованія студня можетъ только крыться въ относительно болѣе легкой способности нашихъ коллоидовъ растворяться въ соляныхъ растворахъ, чѣмъ въ водѣ. Въ самомъ дѣлѣ, оставляя количество и концентрацію соляного раствора постоянной, измѣнимъ количество коллоида, возьмемъ напр. 2,5 грам. глутина, тогда замѣтимъ, что замедленіе возрастаетъ въ болѣе значительной мѣрѣ (см. табл. на стр. 113) но все таки подъ вліяніемъ большей части солей еще совершается, а въ присутствіи хлористыхъ металловъ застуднѣваніе происходитъ и тогда, когда содержаніе глутина доведено до 1 грам. на 100 растворителя.

Съ другой стороны оставивъ количество коллоида постояннымъ, т. е. взявъ тѣ же 5 грам. глутина, увеличимъ концентрацію растворителя вдвое: тогда окажется, что подъ вліяніемъ іодистыхъ солей, застуднѣваніе уже не происходитъ, но подъ вліяніемъ бромистыхъ и хлористыхъ солей все еще происходитъ.

То же самое относится и къ галактану: увеличивая концентрацію соляного раствора, мы замѣчаемъ, что подъ вліяніемъ бромистыхъ, въ особенности іодистыхъ солей замедленіе застуднѣванія значительно возрастаетъ.

Предположеніе наше, что замедленіе студенизаціи находится въ прямой зависимости отъ болѣе легкой способности растворяться въ соляныхъ растворахъ, доказывается самымъ убѣдительнымъ образомъ тѣмъ, что глутинъ растворяется на холоду въ 10—15% растворахъ роданистыхъ солей, 20—25% растворахъ іодистыхъ солей (K,Na и NH_4) и въ 30% растворѣ NH_4NO_3 и т. д., такъ же легко какъ и въ горячей водѣ [1]); изъ этихъ растворовъ глутинъ не выдѣляется даже послѣ двухмѣсячнаго стоянія; глутинъ не растворяется въ концентрированныхъ растворахъ хлористыхъ солей и очень мало въ растворахъ бромистыхъ солей.

То же самое относится и къ дельта-галактану. Галактанъ растворяется отчасти на холоду въ роданистыхъ соляхъ и резорсинѣ и значительнѣе при подогрѣваніи.

Для крахмала мы давно имѣемъ подтвержденіе въ литературѣ[2]), что онъ способенъ растворяться въ соляныхъ растворахъ и образовать стойкіе, не застуднѣвающіе растворы.

На основаніи нашихъ наблюденій мы въ правѣ сдѣлать такой

---

[1]) На это свойство глутина должно обратить вниманіе, такъ какъ до сихъ поръ за исключеніемъ кислотъ и щелочей мы не знали ни одного холоднаго растворителя.

[2]) См. Tollens, Handbuch d. Kohlenhydrate 1. *1898*.

выводъ, что чѣмъ медленнѣе совершается процессъ застуднѣванія изъ даннаго раствора, тѣмъ легче коллоидъ растворяется въ данномъ растворителѣ. Приведенныя числа въ таблицѣ могутъ послужить нагляднымъ тому доказательствомъ.

Если мы будемъ считать связь между замедленіемъ процесса застуднѣванія и степенью растворимости доказанной, то мы заранѣе въ правѣ сдѣлать обратный выводъ, что чѣмъ труднѣе коллоидъ будетъ растворяться въ данномъ растворителѣ, тѣмъ быстрѣе должно совершаться застуднѣваніе. Опытъ отлично подтверждаетъ наше второе предположеніе.

Обратимся опять къ глутину; постановка опыта такая же, какъ прежде, т. е. если возьмемъ опять тѣ же 5 грам. глутина, замѣнимъ только прежде употребленныя соли сѣрнокислыми солями (Na, NH_4 Mg, Zn и т. д.), то замѣтимъ, что скорость застуднѣванія изъ растворовъ этихъ солей идетъ гораздо быстрѣе, чѣмъ изъ воднаго раствора (см. табл.). Почему въ этомъ случаѣ мы беремъ сѣрнокислыя соли, совершенно понятно. Соображенія наши исходятъ изъ того давно извѣстнаго факта, что концентрированные растворы этихъ солей осаждаютъ органическіе коллоиды изъ ихъ водныхъ растворовъ, значитъ въ концентрированныхъ растворахъ коллоиды уже не растворяются. Для галактана замѣчается, что застуднѣваніе совершается значительно быстрѣе въ описанныхъ условіяхъ, чѣмъ для глутина.

Мы видѣли, при какихъ условіяхъ столь характерный признакъ, какъ застуднѣваніе для такихъ типическихъ коллоидовъ, какъ глутинъ (клей), дельта-галактанъ (агаръ-агаръ) и крахмалъ, можетъ не проявиться или проявиться съ значительнымъ замедленіемъ. Мы старались доказать, что введеніемъ новаго тѣла измѣняются условія растворимости. Въ зависимости отъ природы этого введеннаго тѣла условія растворимости для коллоидовъ могутъ измѣняться въ ту или другую сторону, а отъ этого можетъ произойти ускорѣніе или замедленіе процесса застуднѣванія.

Разсмотримъ теперь, въ чемъ собственно заключается процессъ застуднѣванія и не находимъ-ли мы аналогичнаго явленія у тѣлъ кристаллическихъ? Намъ кажется, что кристаллизація изъ растворовъ составляетъ аналогичное тому явленіе. Припомнимъ, при какихъ условіяхъ тѣла кристаллизуются изъ раствора? Для этого, какъ мы знаемъ, кристаллическое тѣло должно находиться въ насыщенномъ растворѣ или въ близкомъ къ тому состояніи; чѣмъ дальше растворъ удаляется отъ степени насыщенія, тѣмъ медленнѣе совершается

кристаллизація можетъ и вовсе не проявиться, если растворъ значительно удаленъ отъ степени насыщенія. Такія же точно условія нужны для застуднѣванія. Если вспомнимъ, что было сказано объ условіяхъ застуднѣванія въ началѣ статьи, то мы замѣтимъ, что они совершенно такія же, какъ для кристаллизаціи.

Коллоидъ тѣмъ медленнѣе застуднѣваетъ, чѣмъ слабѣе растворъ. Однопроцентный крахмальный растворъ можетъ долго сохраняться, по крайней мѣрѣ въ продолженіе нѣсколькихъ дней, не застуднѣвая, а $5^0/_0$ растворъ застуднѣваетъ уже черезъ нѣсколько часовъ. Такіе типическіе коллоиды, надъ которыми мы производили изслѣдованія при условіи совершенной ихъ нерастворимости въ холодной водѣ (они растворяются только въ горячей) уже при незначительномъ содержаніи въ растворѣ по остываніи насыщаютъ растворъ и выдѣляются изъ него, впитывая значительное количество воды и образуютъ то, что мы называемъ студнемъ. Когда же въ растворъ вводится новое тѣло и въ растворѣ этого новаго тѣла коллоиды легче растворяются, чѣмъ въ водѣ, то отъ относительной растворимости коллоида можетъ произойти либо замедленіе, либо совершенно непроявленіе застуднѣванія, такъ какъ тѣмъ самымъ растворъ въ большей или меньшей мѣрѣ удаляется отъ степени насыщенія.

Такимъ образомъ въ частности мы познакомились съ замѣчательнымъ дѣйствіемъ кристаллическихъ тѣлъ на коллоиды. Но коллоиды могутъ, въ свою очередь, оказать вліяніе на кристаллическія тѣла. Приведемъ примѣры обратнаго дѣйствія коллоидальныхъ тѣлъ на кристаллическія. Изъ смѣси растворовъ глутина съ іодистымъ или бромистымъ каліемъ желательно было выдѣлить галоидъ помощью азотнокислаго серебра. Послѣ того, какъ смѣсь подвергнута была діализу для удаленія образовавшагося азотнокислаго калія, оказалось, что галоидное серебро перешло въ коллоидальный растворъ. Растворъ могъ процѣживаться черезъ фильтровальную бумагу и сохранялся довольно долго. Однако-же изъ раствора глутина въ роданистомъ аммоніи получить роданистое серебро въ коллоидальномъ растворѣ не удалось. Попутно удалось замѣтить, что глутинъ лучше другихъ коллоидовъ способствуетъ образованію коллоидальныхъ растворовъ галоиднаго серебра.

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Синтезъ паратолилоксипивалиновой кислоты.

I. Цельтнера.

Дѣйствіемъ Zn на смѣсь моногалоидоэфировъ и алдегидовъ или кетоновъ синтезируются вторичныя и третичныя оксикислоты. Изъ ароматическихъ алдегидовъ до сихъ поръ въ реакцію были употреблены: бензойный алдегидъ Г. В. Даиномъ и Л. Андресомъ. Первый [1]) синтезировалъ кислоты: α-диметил-β-фенилэтиленмолочную (изъ C_6H_5COH и α-монобромизомаслянаго эфира), α-метил-β-фенилэтиленмолочную (изъ C_6H_5COH и α-бромпропіоноваго эфира), α-изопропилфенилэтиленмолочную (изъ C_6H_5COH и α-бромовалеріановаго эфира). Второй [2]) получилъ α-этил-β-фенилэтиленмолочную кислоту (изъ C_6H_5COH и броммаслянаго эфира). П. Григоровичъ [3]) получилъ изъ паракуминоваго алдегида и α-бромпропіоноваго эфира α-метил-β-параизопропилэтиленмолочную кислоту, а Л. Сапожниковъ [4]), дѣйствуя цинкомъ на смѣсь куминола и монобромизомаслянаго эфира пришелъ къ параизопропилфенилоксипивалиновой кислотѣ.

Если примѣнить въ реакцію такіе замѣщенные алдегиды, въ которыхъ на ряду съ алдегидной группой стоитъ еще гидроксилъ или нитрогруппа, то синтезъ оксикислотъ не можетъ быть осуществленъ; по крайней мѣрѣ, предварительные опыты показали, что салициловый алдегидъ и нитробензойный не вступили въ реакцію [5]). Коричный алдегидъ далъ незначительный выходъ неизслѣдованной еще кислоты.

По предложенію проф. С. Н. Реформатскаго мы изслѣдовали дѣйствіе цинка на смѣсь бромизомаслянаго эфира и паратолуи-

---

[1]) «Вторичныя ароматическія оксикислоты» Диссертація Г. Даина. Спб. *1897*.

[2]) Ж. Р. Х. О. 28, 283.

[3]) Ж. Р. Х. О. *1900* 32, 324.

[4]) Ж. Р. Х. О. 31, 250.

[5]) Частное сообщеніе проф. С. Н. Реформатскаго.

ловаго алдегида. Эта реакція, какъ извѣстно, протекаетъ въ нѣсколько фазъ:

$$I.\ (CH_3)_2\ CBr—COOC_2H_5+Zn=(CH_3)_2\ C(ZnBr)—COOC_2H_5;$$

$$II.\ CH_3C_6H_4 . COH+(CH_3)_2\ C(ZnBr)—COOC_2H_5= \\ =CH_3—C_6H_4—CH(OZnBr)—C(CH_3)_2—COOC_2H_5$$

Третья фаза состоитъ въ разложеніи водой полученнаго цинкбромсоединенія:

$$III.\ CH_3—C_6H_4—CH\begin{cases}OZnBr \\ C(CH_3)_2—COOC_2H_5\end{cases}+H_2O= \\ =CH_3 . C_6H_4 . CH(OH) . C(CH_3)_2 . COOC_2H_5+Zn(OH)Br$$

Обмыливаніе этого эфира приводитъ, наконецъ, къ самой оксикислотѣ:

$$IV.\ CH_3 . C_6H_4 . CH(OH) . C(CH_3)_2 . COOC_2H_5 + HOH = \\ = CH_3 . C_6H_4 . CH(OH) . C(CH_3)_2 . COOH + C_2H_5OH$$

Такимъ образомъ должна получиться α-диметил-β-толилэтиленмолочная или паратолилоксипивалиновая кислота.

Опытъ I. Смѣсь алдегида (17,8 гр.) и бромоэфира (26,5) были слиты въ колбу съ восходящей трубкой на свѣжепрокаленный зерненый цинкъ. Алдегида было взято на 1—1,5 гр. больше теоретически вычисленнаго количества, имѣя въ виду возможное окисленіе его въ паратолуиловую кислоту. Реакція велась все время въ атмосферѣ углекислоты. Когда по истеченіи получаса началось легкое разогрѣваніе, сосудъ былъ поставленъ въ снѣгъ; черезъ три дня смѣсь совершенно загустѣла въ желтоватую массу, на поверхности которой были замѣтны кристаллы, оказавшіеся паратолуиловой кислотой. Смѣсь подогрѣвалась въ теченіе 2 — 3 часовъ на водяной банѣ при 50° — 60°.

При разложеніи смѣси водой, выдѣлившаяся гидроокись цинка была растворена въ разведенной сѣрной кислотѣ, а всплывшее масло извлечено эфиромъ. Эфирный растворъ былъ промытъ водой для удаленія бромистаго цинка, просушенъ надъ $CaCl_2$ и эфиръ отогнанъ; осталась желтоватая жидкость, своеобразнаго медоваго запаха, въ количествѣ 28,8 гр. При перегонкѣ получены двѣ фракціи: I до 110° въ количествѣ 2,5 гр., II 110° — 206°, въ количествѣ 12 гр. При 206° началось разложеніе. Остатокъ въ перегонной

колбѣ вѣсилъ 14,3 гр. Если считать его за эфиръ оксикислоты, то выходъ опредѣляется въ 43% теоретическаго (должно было получиться 32,8 гр.).

Оксиэфиръ былъ подвергнутъ обмыливанію 6%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра. Хотя обмыливаніе продолжалось $4^1/_2$ часа, тѣмъ не менѣе полнаго исчезновенія маслообразнаго слоя достигнуть не удалось. По охлажденіи выдѣлились кристаллы натріевой соли. Соль была растворена въ водѣ и растворъ нѣсколько разъ извлеченъ эфиромъ, для удаленія нейтральнаго, необмылившагося продукта. Къ раствору соли была прибавлена 10% сѣрная кислота и выдѣлившаяся оксикислота была извлечена эфиромъ; эфирный слой отдѣленъ отъ воднаго и послѣдній нѣсколько разъ извлеченъ эфиромъ. Эфирная вытяжка просушена надъ $CaCl_2$ и эфиръ отогнанъ; получилась желтоватая трудноподвижная жидкость, въ количествѣ 8,8 гр., которая при сохраненіи начала закристаллизовываться (выходъ сырой оксикислоты составляетъ 30,5% теоріи).

На слѣдующій день вся оксикислота закристаллизовалась. Кристаллы отжаты между пропускной бумагой и подвергнуты кристаллизаціи изъ воднаго раствора.

Опытъ II былъ поставленъ нѣсколько иначе: смѣсь 50 гр. бромоэфира и 30 гр. алдегида слиты на цинкъ въ сосудъ, наполненный углекислотой и хорошо охлаждаемый водой; по истеченіи трехъ дней, загустѣвшая смѣсь была разложена водой, оксиэфиръ извлеченъ эфиромъ, вытяжка промыта водой, высушена надъ хлористымъ кальціемъ, но получившійся оксиэфиръ не былъ подвергнутъ фракціонировкѣ. Онъ былъ обмыленъ концентрированнымъ растворомъ $Ba(OH)_2$ при кипяченіи въ теченіе 5 часовъ. По окончаніи реакціи выдѣлились кристаллы баріевой соли; растворенные въ водѣ они были обработаны эфиромъ для извлеченія нейтральнаго продукта. Этотъ продуктъ былъ подвергнутъ кипяченію съ $Ba(OH)_2$ въ теченіе 12 часовъ, но все-таки не обмылился; получено его 3,5 гр. Растворъ баріевой соли оксикислоты былъ обработанъ угольнымъ ангидридомъ для удаленія избытка ѣдкаго барита, отфильтрованъ отъ осѣвшаго углекислаго барія и разложенъ соляной кислотой; получено 31 гр. сырой оксикислоты или 60% теоріи: (выходъ вдвое большій, чѣмъ въ первомъ опытѣ, что объясняется вѣроятно 1) тѣмъ, что смѣсь не подогрѣвалась; 2) что сырой оксиэфиръ не подвергался разгонкѣ, такъ какъ онъ при этомъ несомнѣнно разлагается, и 3) что для обмыливанія брался не ѣдкій натръ, а баритъ.

Опытъ III былъ поставленъ въ тѣхъ же условіяхъ, что и второй и далъ тѣ же результаты.

Сырая оксикислота была перекристаллизована изъ спиртоводнаго раствора, такъ какъ въ водѣ она растворяется очень трудно; послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій получается кислота въ видѣ иголочекъ, съ точкой плавленія 111,5°—112,5°. При повторной кристаллизаціи т. плавл. оставалась неизмѣнной.

Свойства оксикислоты. Кислота образуетъ небольшія призматическія иголочки, съ т. плавл. 111,5°—112,5°, очень трудно растворимыя въ холодной водѣ, легче въ горячей. Плавится подъ водой уже при незначительномъ подогрѣваніи; по охлажденіи-же расплавленная оксикислота застываетъ въ кристаллическую массу съ тою же т. плав. Съ водянымъ паромъ она мало летуча: въ растворъ оксикислоты пропускался водяной паръ; перегонъ былъ кислый; когда въ преемникѣ собралось 50 куб. сант. жидкости, она была нейтрализована титрованнымъ растворомъ барита $\left(\frac{1}{16,431}\right)$, причемъ на нейтрализацію пошло 0,9 куб. сант. раствора, что соотвѣтствуетъ 0,0361 гр. оксикислоты. А такъ какъ взято было оксикислоты 0,95 гр., то 50 куб. сант. водяного пара увлекли всего лишь 3,8% кислоты. При сухой перегонкѣ оксикислота разлагается, о чемъ будетъ сказано ниже.

Сожженіе оксикислоты съ окисью мѣди дало слѣдующіе результаты:

1) 0,2442 гр. кислоты дали 0,6204 гр. CO_2 и 0,1742 гр. H_2O.
2) 0,1602 » » » 0,4050 » » 0,1160 »

	Найдено: I.	II.	Вычислено для $C_{12}H_{16}O_3$
C =	69,29%	68,95%	69,23%
H =	7,92%	8,04%	7,69%

Опредѣленіе эквивалента оксикислоты титрованіемъ:

$$(\text{титръ KOH} = \frac{1}{20,904} \text{ нормальнаго})$$

Навѣска.	Куб. с. KOH	Эквивалентъ.
0,1786	17,9	208,5
0,1741	17,5	207,4
0,1345	13,5	208,2

Среднее изъ 3 опредѣленій = 208,6
Вычислено для $C_{12}H_{16}O_3$ = 208.

Опредѣленіе частичнаго вѣса по повышенію температуры кипѣнія произведено было въ приборѣ Ландсбергера въ эфирномъ растворѣ:

Вѣсъ кислоты.	Вѣсъ эфира.	Повышеніе темп. кип.	Частичный вѣсъ.	Среднее.	Вычислено для $C_{12}H_{16}O_3$
1. 0,5822	22,1	0,25°	227		
2. 0,9418	30,1	0,325°	208	207	208
3. 0,2209	25,7	0,1°	186		

Соли оксикислоты. Каліевая соль получена насыщеніемъ оксикислоты ѣдкимъ кали; мелкіе кристаллы.

Анализъ калійной соли далъ слѣдующій результатъ:

0,1322 гр. соли, высушенной при 100°, дали 0,0460 гр. K_2SO_4

откуда найдено:	Вычислено для $C_{12}H_{15}O_3K$:
K—15,59%	15,85%

Баріевая соль получена насыщеніемъ оксикислоты баритомъ; красивые, шелковистые кристаллы, соединенные въ звѣздочки. При анализѣ получено:

0,2272 гр. соли, высушенной при 100°, дали 0,0979 гр. $BaSO_4$

откуда найдено:	Вычислено для $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba$:
Ba—25,30%	24,86%

Цинковая соль получается дѣйствіемъ сѣрнокислаго цинка на каліевую соль оксикислоты въ видѣ кристаллическихъ сростковъ, трудно растворимыхъ въ холодной, легче въ горячей водѣ.

Свинцовая соль получается въ видѣ бѣлаго, хлопчатаго осадка при прибавленіи уксуснокислаго свинца къ раствору калійной соли; при нагрѣваніи осадокъ переходитъ въ растворъ, при охлажденіи выдѣляются кристаллы.

Никкелевая соль образуетъ очень красивые, перистые кристаллы, трудно растворимые въ холодной, легче въ горячей водѣ.

Кобальтовая соль образуется при обмѣнномъ разложеніи изъ каліевой соли и сѣрнокислаго кобальта, въ видѣ красивыхъ, розовыхъ кристалловъ, трудно растворимыхъ въ холодной, легче въ горячей водѣ.

Желѣзная соль образуетъ желтый, хлопчатый осадокъ, при нагрѣваніи разлагающійся.

Ртутная соль выдѣляется при дѣйствіи раствора сулемы на каліевую соль въ видѣ кристаллическаго осадка.

Серебряная соль получена дѣйствіемъ сѣрнокислаго се-

ребра на каліевую соль; на свѣту темнѣетъ; при нагрѣваніи растворяется съ разложеніемъ.

Мѣдная соль получается обмѣннымъ разложеніемъ сѣрнокислой мѣди и каліевой соли въ видѣ мелкокристаллическаго осадка, отчасти растворимаго на холоду, хорошо растворимаго въ горячей водѣ.

Полученіе эфира оксикислоты въ чистомъ видѣ. Такъ какъ опытъ показалъ, что эфиръ при перегонкѣ претерпѣваетъ разложеніе при 206°, то перегонка была произведена въ разряженномъ пространствѣ. Изъ 15 гр. сырого эфира при давленіи въ 15 мм. получены слѣдующія фракціи:

I.	До 117°	1,1 гр.
II.	117°—120° . . .	0,7 »
III.	172°—176° . . .	8,4 »
VI.	выше 180° . . .	1,6 »

Вторая фракція при стояніи отчасти закристаллизовалась; оказалось, что это—не вошедшій въ реакцію паратолуиловый алдегидъ и паратолуиловая кислота. Третья фракція, принятая за эфиръ оксикислоты, была анализирована, но дала результаты, не подходящіе къ формулѣ $C_{14}H_{20}O_3$, поэтому она была подвергнута еще разъ фракціонировкѣ въ разряженномъ пространствѣ и при 15 мм. давленія, получены слѣдующія фракціи: I 172°—173°, II 173°—175°.

Анализъ I фракціи 172°—173° далъ слѣдующій результатъ:

При сожиганіи 0,1400 гр. оксиэфира съ CuO получилось 0,3636 гр. CO_2 и 0,1116 гр. воды. Откуда

Найдено:	Вычислено для $C_{14}H_{20}O_3$
C — 70,83%	71,18%
H — 8,86%	8,47%

Частичный вѣсъ его былъ опредѣленъ по повышенію температуры кипѣнія, въ приборѣ Ландсбергера, въ эфирномъ растворѣ:

	Вѣсъ кислоты.	Вѣсъ эфира.	Повышеніе темп. кип.	Частичный вѣсъ.	Среднее.	Вычислено для $C_{14}H_{20}O_3$.
I	0,8568	17,2	0,425	253		
II	0,8082	28,5	0,25	245	236	236
III	0,6490	31,8	0,225	211		

Эфиръ кислоты—слегка желтоватая, трудноподвижная, тягучая жидкость съ консистенціей глицерина. При обмыливаніи даетъ оксикислоту, но при этомъ отчасти разлагается.

Плотность его по формулѣ:

$$d_4^{19} = \frac{m}{V}(Q-\lambda)+\lambda = 1,0526.$$

Показатель преломленія при 19°=1,50439.

Молекулярное лучепреломленіе, вычисленное по формулѣ:

$$\frac{n_2-1}{n_2+2} \cdot \frac{M}{d_4^{19}} = 66,43.$$

Молекулярное лучепреломленіе, вычисленное изъ суммы атомныхъ лучепреломляемостей, принимая въ разсчетъ три двойныхъ связи бензольнаго ядра, кислороды гидроксильный и проч.—66,63.

Распаденіе оксикислоты. Для подтвержденія предполагаемаго строенія оксикислоты было изучено ея распаденіе подъ вліяніемъ сѣрной кислоты, іодистоводородной и сухой перегонки.

Дѣйствіе сѣрной кислоты. Оксикислота подвергнута была перегонкѣ съ 10% сѣрной кислотой. Еще до начала кипѣнія замѣтно выдѣленіе пузырьковъ газа, давшаго при пропусканіи въ баритовую воду осадокъ углебаріевой соли. Реакція перегона кислая; поверхъ водной жидкости плавали капельки масла. Нагрѣваніе было прекращено, когда сѣрная кислота въ колбѣ начала разлагаться. Въ трубкѣ холодильника и въ перегонной колбѣ выдѣлились обильно кристаллы. Перегонъ былъ нейтрализованъ содой и масло извлечено эфиромъ; по отгонкѣ послѣдняго, получилась капля легкоподвижнаго масла, съ весьма характернымъ запахомъ. Капля брома этимъ масломъ сейчасъ же обезцвѣчивается, чѣмъ доказывается непредѣльный характеръ соединенія.

При второмъ опытѣ 4 гр. оксикислоты подвергнуты были перегонкѣ съ 200 куб. сант. 10% сѣрной кислоты; выдѣленіе CO_2 также было констатировано. Перегонъ былъ насыщенъ поташемъ, всплывшее масло перегнано съ водянымъ паромъ и высушено въ эфирномъ растворѣ поташемъ; получено его 1,7 гр. Жидкость, нейтрализованная поташемъ, была сгущена, разложена соляной кислотой и извлечена эфиромъ; по отгонкѣ эфира получено 0,7 грм. кристалловъ съ непріятнымъ запахомъ изомасляной кислоты; перекристаллизованные изъ горячей воды они плавились при 176°—177°; это паратолуиловая кислота. Масло, подвергнутое перегонкѣ, перешло, главнымъ образомъ, между 205°—207°.

При сожиганіи 0,1612 гр. масла съ CuO получено 0,5299 гр. углекислоты и 0,1458 гр. воды. Откуда

Найдено:	Вычислено для $C_{11}H_{14}$
C — 89,65%	90,41%
H — 10,05%	9,59%

Нѣсколько неподходящія числа для углерода и водорода объясняются неполной чистотой продукта, вѣроятно присутствіемъ воды. По недостатку матеріала полное очищеніе произведено не было.

Изслѣдованіе этого углеводорода продолжается.

Такимъ образомъ при дѣйствіи сѣрной кислоты оксикислота распадается по слѣдующему уравненію:

$$CH_3.C_6H_4.CH.(OH).C(CH_3)_2.COOH = CH_3.C_6H_4.CH:C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + CO_2 + H_2O,$$

т. е. кромѣ углекислоты, отпадаетъ еще и частица воды.

Кромѣ углеводорода при этой реакціи получается еще и паратолуиловая кислота. Это распаденіе можно объяснить такъ:

$$CH_3.C_6H_4.CH(OH)C(CH_3)_2.COOH = CH_3.C_6H_4.COH + (CH_3)_2CH.COOH,$$

т. е. получается паратолуиловый алдегидъ и изомасляная кислота; алдегидъ же, окисляясь, даетъ паратолуиловую кислоту.

1,7 гр. углеводорода можетъ получиться изъ 2,9 гр. оксикислоты, а такъ какъ всего взято 4 гр. оксикислоты, то, слѣдовательно, главная масса ея при перегонкѣ съ разведенной сѣрной кислотой распадается на изобутенилтолуолъ, углекислоту и воду, а часть на паратолуиловый алдегидъ и изомасляную кислоту.

При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на оксикислоту образованія изобутенилтолуола не замѣчается; получается вещество съ кетоннымъ запахомъ; оно не изслѣдовано.

Дѣйствіе іодистоводородной кислоты. Нѣкоторое количество оксикислоты запаяно въ трубку съ іодистоводородной кислотой (уд. в. 1,96) въ количествѣ, разсчитанномъ на образованіе предѣльной кислоты; въ теченіе 10 час. трубка нагрѣвалась на водяной банѣ. При вскрытіи, содержимое трубки состояло изъ твердаго тѣла и нѣкотораго количества масла; кислая жидкость была нейтрализована поташемъ, всплывшее масло извлечено эфиромъ и перегнано; оно перешло при 205°—207°; это былъ изобутенилтолуолъ, капля брома имъ обезцвѣчивалась. Кристаллы, послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ спиртоводнаго раствора, плавились при 111°—113°. Это была неизмѣненная оксикислота.

Итакъ, іодистоводородная кислота дѣйствуетъ на оксикислоту

такъ же, какъ и слабая сѣрная кислота: образуется изобутенилтолуолъ чрезъ отпаденіе угольной кислоты и воды отъ оксикислоты. Если же нагрѣвать оксикислоту съ іодистымъ водородомъ до 150°—200°, то получается смѣсь углеводородовъ съ характернымъ нефтянымъ запахомъ.

Сухая перегонка оксикислоты. Кислота была помѣщена въ колбочку съ длинной отводящей трубкой и подогрѣваема на голомъ огнѣ; при 100° кислота плавится, термометръ медленно поднимается, при 110° начинаютъ выдѣляться капельки воды, садящіяся на холодныхъ частяхъ колбы и пузырьки углекислоты.

Термометръ быстро поднимается до 200° и при этой температурѣ гонится безцвѣтное масло, съ характернымъ запахомъ изобутенилтолуола. Капля брома сейчасъ же имъ обезцвѣчивается. Въ колбочкѣ остается желтоватая жидкость съ запахомъ паратолуиловаго алдегида; съ фуксиносѣрнистой кислотой получается фіолетовое окрашиваніе.

Такимъ образомъ, строеніе оксикислоты, предполагаемое на основаніи синтеза, доказано также и реакціями ея распаденія.

Въ послѣднее время нѣкоторые химики замѣняютъ цинкъ магніемъ для полученія разнообразныхъ соединеній, которые синтезировались раньше съ помощью цинкорганическихъ соединеній. Первый опытъ въ этомъ направленіи произведенъ Флеккомъ [1]) въ лабораторіи Л. Меера, дѣйствовавшимъ на $Mg(CH_3)_2$ хлористымъ ацетиломъ и получившимъ триметилкарбинолъ. В. Гриньяру [2]) удалось получить хорошіе результаты, употребляя не готовыя магнійорганическія соединенія, а дѣйствуя металлическимъ магніемъ на смѣсь галоидгидриновъ и различныхъ соединеній, аналогично реакціямъ Бутлерова, Зайцева и Реформатскаго.

Дѣйствуя Mg на іодюры и алдегиды получены вторичные спирты; на іодюры и кетоны третичные; муравьиный эфиръ и іодюръ даютъ вторичные спирты, эфиры остальныхъ одноосновныхъ кислотъ даютъ третичные алкоголи. Кромѣ того, во многихъ случаяхъ реакція идетъ анормально, съ образованіемъ въ качествѣ главнаго продукта углеводорода. Въ указанныхъ случаяхъ, по Гриньяру, магнійорганическимъ соединеніямъ слѣдуетъ отдать предпочтеніе передъ цинкорганическими, какъ въ силу болѣе удобнаго воспроизведенія реакціи, такъ и въ силу лучшихъ выходовъ.

---

[1]) Lieb. Ann. 276, 134.

[2]) Chem. Centr. Bl. *1901*, II, 622.

Кромѣ Гриньяра, съ помощью магнійорганическихъ соединеній производили синтезы: Муро, получившій діэтилгидроксиламинъ изъ амилнитрита и нитроэтана [1]), Бегаль, дѣйствовавшій магній органическими соединеніями на циклическіе эфиры и получавшій, главнымъ образомъ, углеводороды; Зелинскій [2]), получавшій теоретическіе выходы циклическихъ алкоголей; М. Коноваловъ, [3]) синтезировавшій третичные спирты и другіе.

Представлялось интереснымъ замѣнить въ реакціи синтеза оксикислотъ цинкъ на магній. Но въ то время, какъ такая замѣна во многихъ случаяхъ повышаетъ выходы, въ случаѣ бромизомаслянаго эфира и паратолуиловаго алдегида она вызываетъ анормальное теченіе реакціи. Реакція велась въ растворѣ безводнаго эфира. Магній съ бромоэфиромъ реагируетъ настолько энергично, что вскорѣ послѣ начала реакціи сосудъ необходимо охлаждать водой. Выдѣляется твердое, нерастворимое въ эфирѣ магнійорганическое соединеніе. При прибавленіи алдегида реакція идетъ спокойно, эфиръ слегка вскипаетъ. На слѣдующій день реакціонная смѣсь разлагается водой, гидроокись магнія растворяется въ слабой сѣрной кислотѣ и всплывшее масло извлекается эфиромъ. По отгонкѣ эфира вмѣсто ожидаемаго оксиэфира получается смѣсь масла и кристалловъ. Масло оказывается невошедшимъ въ реакцію паратолуиловымъ алдегидомъ. Кристаллы же, очищенные двукратной кристаллизаціей изъ эфира, плавятся при 138°—139°. Анализъ ихъ далъ слѣдующій результатъ:

I. При сожиганіи 0,1373 гр. съ CuO получено 0,3742 гр. CO_2 и 0,0978 гр. H_2O
II. При сожиганіи 0,1490 гр. съ CuO получено 0,4049 гр. CO_2 и 0,1082 гр. H_2O.

Откуда найдено:		Вычислено для $C_{11}H_{14}O_2$
I.	C — 74,33%	C — 74,16%
	H — 7,91%	H — 7,97
II.	C — 74,11%	
	H — 8,07%	

Изслѣдованіе этого продукта, равно какъ и дѣйствіе магнія на другіе алдегиды и бромоэфиры, продолжается.

18-го января 1902 г.

---

[1]) Chem. Centr. Bl. *1900*, I, 1000.

[2]) Berl. Ber. 34, 2877.

[3]) Дневникъ XI Съѣзда Естествоиспытателей и Врачей Спб. стр. 323. А. Е. Арбузовъ указалъ, что въ 1900 г. въ лабораторіи проф. А. М. Зайцева при помощи магнія изъ ацетофенона и іодистаго аллила синтезированъ былъ метилаллилфенилкарбинолъ (Дневникъ, стр. 324).

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Синтезъ паратолилоксипивалиновой кислоты.

І. Цельтнера.

Дѣйствіемъ Zn на смѣсь паратолуиловаго алдегида и монобромизомаслянаго эфира ситезирована паратолилоксипивалиновая или α-диметил-β-метилфенилэтиленмолочная кислота. Она образуетъ небольшіе игольчатые кристаллы съ т. п. 111,5°—112,5°. Подъ водой, уже при легкомъ нагрѣваніи, кислота плавится, застывая при охлажденіи въ кристаллическую массу съ той-же т. п. Получены соли: калія, барія, мѣди, цинка, ртути, кобальта, никкеля, свинца, желѣза и серебра. Этиловый эфиръ кислоты—густая, желтоватая жидкость, уд. в.—1,0526; показатель преломленія—1,50439. Эфиръ не перегоняется безъ разложенія при обыкновенномъ давленіи, при 15 мм. онъ кипитъ при 172°—173°. Оксикислота, при дѣйствіи 10 % сѣрной кислоты распадается на CO_2, H_2O и углеводородъ изобутенилтолуолъ. Кромѣ того получаются кислоты паратолуиловая и изомасляная. Крѣпкая сѣрная кислота дѣйствуетъ иначе. Іодистый водородъ вызываетъ также распаденіе оксикислоты на воду, углекислоту и углеводородъ. При нагрѣваніи съ іодистоводородной кислотой получается смѣсь углеводородовъ нефтяного запаха. Изслѣдованіе углеводорода продолжается. Его предполагаемое строеніе: $CH_3.C_6H_4.CH=C(CH_3)_2$. Строеніе же самой оксикислоты на основаніи синтеза, результатовъ анализа, опредѣленія эквивалента, молекулярнаго вѣса и продуктовъ ея распаденія при дѣйствіи сѣрной кислоты и іодистоводородной, слѣдующее:

$$CH_3.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH.$$

При дѣйствіи магнія на смѣсь бромизомаслянаго эфира и паратолуиловаго алдегида реакція протекаетъ нормально. Вмѣсто ожидаемаго, по разложеніи смѣси водой, оксиэфира получается кристаллическое вещество, съ т. п. 138°—139°. Результаты сжиганія близко подходятъ къ формулѣ $C_{11}H_{14}O_2$. Природа этого вещества еще не опредѣлена. Изслѣдованіе его, равно какъ дѣйствіе Mg на смѣсь другихъ алдегидовъ съ бромоэфирами, продолжается.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

О дѣйствіи хлористаго и іодистаго бензила на пиридинъ.

Статья вторая [1]. *Углеводороды.*

А. Е. Чичибабина.

Получено 30 января 1902 года.

Реакція нагрѣванія галоидныхъ соединеній съ пиридиномъ и хинолиномъ примѣняется обыкновенно съ двоякаго рода цѣлью:

1) Нагрѣваніе въ запаянныхъ трубкахъ приводитъ чаще всего къ полученію галоидоводородныхъ солей гомологовъ пиридина и хинолина,—что и составляетъ способъ Ладенбурга полученія этихъ гомологовъ.

2) Нагрѣваніе въ открытыхъ сосудахъ, иногда съ обратнымъ холодильникомъ, предпринимается съ цѣлью отщепленія элементовъ галоидоводородныхъ кислотъ и полученія этиленовыхъ углеводородовъ [2].

Какъ показало мое изслѣдованіе дѣйствія хлористаго бензила на пиридинъ, и при нагрѣваніи въ открытыхъ сосудахъ могутъ иногда образоваться гомологи пиридина [3].

Съ другой стороны, какъ показалъ Ладенбургъ [4], и при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ образуются углеводороды. Однако, непредѣльныхъ углеводородовъ Ладенбургъ въ этомъ случаѣ не наблюдалъ. При дѣйствіи іодистаго этила на пиридинъ Ладенбургъ обнаружилъ образованіе этана. Произошло, слѣдовательно, возстановленіе іодистаго этила. Кромѣ того, Ладенбургомъ обнаружено весьма странное образованіе этилбензола. Другіе жидкіе углеводороды, получающіеся при этомъ, не были имъ изслѣдованы.

---

[1] См. Ж. Р. Х. О. 33, 249.

[2] Насколько мнѣ извѣстно, эту реакцію впервые примѣнилъ Байеръ (Lieb. Ann. 276. 107. Berl. Ber. 25. 1840), а затѣмъ она нашла довольно обширное примѣненіе для полученія соединеній, принадлежащихъ къ классамъ терпеновъ и нафтеновъ.

[3] Ж. Р. Х. О. 33, 253.

[4] Berl. Ber. 16. 1410.

Аналогичнымъ образомъ, у Регера [1]) при дѣйствіи іодистаго этила на хинолинъ получились этанъ и, быть можетъ, этилнафталинъ.

Какъ показываетъ описанное въ этой статьѣ изслѣдованіе дѣйствія іодистаго и хлористаго бензила на пиридинъ, а также описанное въ слѣдующей статьѣ изслѣдованіе дѣйствія дифенилбромметана на пиридинъ, въ этихъ случаяхъ какъ при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ, такъ и въ открытыхъ сосудахъ образованіе углеводородовъ идетъ главнымъ образомъ въ двухъ направленіяхъ: 1) возстановленія галоиднаго соединенія въ соотвѣтствующій предѣльный углеводородъ, 2) отнятія элементовъ галоидоводородной кислоты съ образованіемъ этиленового углеводорода.

Въ изслѣдованныхъ до сихъ поръ двухъ случаяхъ этиленовый углеводородъ можетъ образоваться лишь изъ элементовъ двухъ частицъ галоиднаго соединенія. Дальнѣйшее изслѣдованіе должно показать, насколько общимъ является указанные протеканіе реакціи съ образованіемъ двоякаго рода углеводородовъ въ тѣхъ случаяхъ, когда непредѣльный углеводородъ можетъ образоваться изъ одной частицы галоиднаго соединенія.

Нейтральные продукты, получавшіеся при дѣйствіи іодистаго и хлористаго бензила на пиридинъ, отдѣлялись отъ основныхъ продуктовъ обработкой слабой соляной кислотой, послѣ чего нейтральные продукты извлекались эфиромъ. Послѣ просушки эфирнаго раствора хлористымъ кальціемъ и отгонки эфира продуктъ фракціонировался.

При перегонкѣ продукта дѣйствія іодистаго бензила на пиридинъ термометръ постепенно повышался, начиная, приблизительно, отъ 80° до 200°, такъ что нельзя указать на фракціи, которыя находились бы въ наибольшемъ количествѣ. Послѣ 200° наблюдается нѣкоторый перерывъ, и затѣмъ переходятъ продукты, кипящіе выше 250°, причемъ термометръ снова постепенно поднимался выше 360°. Въ высококипящей фракціи было обнаружено присутствіе стильбена.

Продуктъ дѣйствія хлористаго бензила (употреблявшійся для реакціи, при которой изслѣдовались углеводороды, хлористый бензилъ нѣсколько разъ фракціонировался съ дефлегматоромъ, и въ реакцію брался продуктъ, кипѣвшій при 175°—176°) даетъ такія же двѣ большія фракціи, но какъ въ низкокипящей, такъ и въ высоко

---

[1]) Berl. Ber. 19. 3001.

кипящей частяхъ можно выдѣлить главныя фракціи, кипящія въ сравнительно менѣе широкихъ предѣлахъ.

Въ низкокипящей части такая фракція кипѣла между 100° и 120°. Эта часть была обработана бромомъ въ присутствіи бромистаго алюминія [1]). При этомъ получилось большое количество бромида, трудно растворимаго въ спиртѣ и въ холодномъ бензолѣ. Изъ горячаго бензола онъ кристаллизуется въ иголочкахъ, плавящихся при 285° (съ попр.). Для пентабромтолуола дается температура плавленія 283°. Опредѣленіе брома показало, что это, дѣйствительно, пентабромтолуолъ.

Взято 0,1168 гр. бромида. Получено 0,2251 гр. AgBr.
Найдено Br. . . . . 82,02%.
Требуется для $C_7H_3Br_5$ . . 82,12%.

Такимъ образомъ, указанная фракція состоитъ, главнымъ образомъ, изъ толуола, получившагося возстановленіемъ хлористаго бензила.

Изъ высококипящей части главная фракція кипѣла 300°—320°. При охлажденіи она выдѣлила большое количество кристалловъ. Эти кристаллы были отобраны и перекристаллизованы изъ горячаго спирта. Послѣ этого они представляли блестящія бѣлыя пластинки, плавящіяся при 124°. Въ растворѣ сѣроуглерода вещество присоединяетъ бромъ. Всѣ эти свойства указываютъ, что кристаллическое вещество представляетъ стильбенъ.

Что касается до дифенилметана, образованіе котораго было бы аналогично образованію этилбензола у Ладенбурга при дѣйствіи іодистаго этила на пиридинъ, то фракція, соотвѣтствующая по температурѣ кипѣнія этому углеводороду, была незначительна, и попытка выдѣлить его не дала положительнаго результата.

Выходы углеводородовъ въ запаянныхъ трубкахъ сильно зависятъ отъ температуры нагрѣванія. Выше 290° выходы ихъ сильно увеличиваются въ ущербъ образованію основаній.

При нагрѣваніи хлористаго бензила съ пиридиномъ съ обратнымъ холодильникомъ количество углеводородовъ значительно превосходитъ количество основныхъ продуктовъ реакціи.

Упомяну при этомъ, что соединеніе хлористаго бензила съ пиридиномъ при осторожномъ нагрѣваніи въ ретортѣ можетъ быть перегнано почти сполна. Перегонка сопровождается разложеніемъ на хлористый бензилъ и пиридинъ, и при быстромъ охлажденіи

[1]) См. Густавсонъ.

снѣгомъ они не успѣваютъ соединиться и даютъ жидкую смѣсь, переходящую медленно, а при нагрѣваніи быстро и съ выдѣленіемъ тепла въ хлоробензилатъ пиридина.

Условія реакціи хлористаго бензила съ пиридиномъ въ открытыхъ сосудахъ указаны въ моей первой статьѣ [1]). Въ другихъ опытахъ температура нагрѣванія была иная.

Толуолъ удается выфракціонировать въ предѣлахъ 108°—115°. Онъ былъ также превращенъ въ пентабромтолуолъ съ тою же температурой плавленія, въ которомъ сдѣлано опредѣленіе брома.

Взято 0,1028 гр. Получено 0,1968 гр. AgBr.
Найдено Br 81,85%
Требуется для $C_7H_3Br_5$ . . . 82,12%

Высококипящая фракція оказалась главнымъ образомъ стильбеномъ.

Такимъ образомъ, какъ я уже сказалъ вначалѣ, реакція въ открытыхъ сосудахъ приводитъ къ образованію какъ предѣльныхъ, такъ и непредѣльныхъ углеводородовъ.

Выходы фракціи, содержащей толуолъ, въ зависимости отъ температуры нагрѣванія сильно колеблются и иногда доходятъ до 20% теоретическаго количества.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

О дѣйствіи дифенилбромметана на пиридинъ.

А. Е. Чичибабина.

Получено 30 января 1902 года.

Дифенилбромметанъ готовился по способу Фриделя [2]) бромированіемъ дифенилметана при 150°. Послѣ отжатія закристаллизовывающагося при охлажденіи дифенилбромметана между фильтровальной бумагой онъ представляетъ почти безцвѣтное кристаллическое

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33. 253.
[2]) Bull. Soc. Chim. 33. 339.

вещество съ температурой плавленія, указываемой Фриделемъ, т. е. 45°.

Бромодифенилметилатъ пиридина $(C_6H_5)_2CH-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}}\equiv C_5H_5$

При прибавленіи пиридина къ дифенилбромметану происходитъ соединеніе ихъ съ сильнымъ разогрѣваніемъ (иногда для начала реакціи требуется легкое подогрѣваніе); вначалѣ жидкая смѣсь закристаллизовывается. Получающееся при этомъ вещество довольно хорошо растворимо въ водѣ, спиртѣ и ацетонѣ, почти не растворимо въ бензолѣ и эфирѣ.

При перекристаллизовкѣ изъ 95% спирта осажденіемъ эфиромъ, или изъ горячей воды вещество получается въ видѣ бѣлаго кристаллическаго порошка; при медленномъ испареніи спиртоваго раствора, или при медленномъ испареніи воднаго раствора оно можетъ быть получено въ видѣ болѣе крупныхъ кристалловъ призматическаго вида. Во всѣхъ этихъ случаяхъ выдѣляется не безводное вещество, но гидратъ, содержащій одну частицу кристаллизаціонной воды, какъ это показало опредѣленіе брома. Опредѣленіе I относится къ веществу, выдѣляющемуся изъ спирта, II—къ выдѣленному изъ горячей воды и III—изъ холодной воды.

I. Взято 0,2027 гр. Получено 0,1115 гр. AgBr.
II. Взято 0,2294 гр. Получено 0,1261 гр. AgBr.
III. Взято 0,3934 го. Получено 0,2148 гр. AgBr.

	I	II	III
Откуда найдено Br	23,41%	23,39%	23,24%.

Требуется для $C_{18}H_{16}NBr$ — 24,52% Br.
» » $C_{18}H_{16}NBr.H_2O$ — 23,23 » »

Такимъ образомъ, вещество представляетъ гидратъ $(C_6H_5)_2CHBr.C_5H_5N.H_2O$. При не очень медленномъ нагрѣваніи въ капиллярной трубкѣ онъ плавится при 129°—130°. Однако высушенный при 110°, онъ уже теряетъ кристаллизаціонную воду и переходитъ въ безводное соединеніе, что доказывается опредѣленіемъ брома въ высушенномъ при этой температурѣ до постояннаго вѣса веществѣ.

Взято 0,2001 грамма. Получено 0,1152 гр. AgBr
Найдено Br 24,50%
Требуется для $C_{18}H_{16}NBr_7$ 24,52%

Безводное вещество при нагрѣваніи выше 150° медленно разлагается, и при 200° чернѣетъ.

Вещество обладаетъ способностью вступать въ реакціи двойнаго разложенія. При прибавленіи къ водному раствору насыщеннаго воднаго раствора пикриновонатріевой соли осѣдаетъ желтый порошокъ пикриновой соли дифенилметилпиридонія.

$$(C_6H_5)_2CH-N\equiv C_5H_5$$
$$|$$
$$O-C_6H_2(NO_2)_3$$

Пикриновая соль (формула выше) очень трудно растворима въ холодной водѣ и холодномъ спиртѣ, нѣсколько лучше растворима въ горячей водѣ, горячемъ спиртѣ и холодномъ ацетонѣ, хорошо растворима въ тепломъ ацетонѣ, плавится съ разложеніемъ при 173°—175°. Изъ горячихъ воды, спирта и ацетона кристаллизуется въ видѣ чрезвычайно нѣжныхъ иголочекъ. Опредѣленіе азота показываетъ, что соль имѣетъ указанный составъ.

Взято 0,1174 гр. Получено 12,1 куб. с. N при 18°.
Давленіе 757 мм.
Найдено N 11,86%
Требуется для $C_{24}H_{18}N_4O_7$ 11,84%

При дѣйствіи на растворъ бромистоводородной соли въ водѣ влажной окиси серебра на холоду получается безцвѣтный растворъ гидрата соотвѣтствующаго аммоніеваго основанія, имѣющій щелочную реакцію. При нагрѣваніи растворъ темнѣетъ и выдѣляетъ бурый порошокъ, пока ближе не изслѣдованный. При дѣйствіи на щелочной растворъ соляной кислоты и хлорной платины осѣдаетъ желтый порошокъ хлороплатината.

$$[(C_6H_5)_2CH-N\equiv C_5H_5]PtCl_4$$
$$|$$
$$Cl$$

Хлороплатинатъ (формула выше) отличается чрезвычайно малой растворимостью какъ въ холодной, такъ и въ горячей водѣ. Въ горячей водѣ онъ все же растворимъ нѣсколько лучше, чѣмъ въ холодной, и поэтому можетъ быть перекристаллизованъ изъ большаго количества горячей воды. При этомъ онъ получается въ видѣ золотистыхъ чешуекъ, плавящихся при 195°.

Опредѣленіе платины доказываетъ приведенный составъ.

Взято 0,2353 гр. Получено 0,0506 гр. Pt.
Найдено Pt 21,5%
Требуется для $(C_{18}H_{16}NCl)_2PtCl_4$ 21,65%

Нагрѣваніе дифенилбромметана съ пиридиномъ въ запаянныхъ трубкахъ велось такимъ же образомъ, какъ и іодистаго и хлористаго бензила [1]). Продуктъ реакціи подвергался той же обработкѣ,

[1]) Въ трубку бралось 25 гр. дифенилбромметана и 20 гр. пиридина.

какъ указано для хлористаго бензила, съ тою разницей, что нейтральные продукты реакціи извлекались не эфиромъ а бензоломъ.

Основной продуктъ, подвергнутый фракціонировкѣ, оказался состоящимъ главнымъ образомъ изъ пиридина. Получилось лишь очень небольшое количество фракціи, кипящей выше 320° (нѣсколько десятыхъ грамма изъ 50 гр. дифенилбромметана).

Указанная высококипящая фракція растворима въ крѣпкой соляной кислотѣ. При прибавленіи раствора хлорной платины получился осадокъ желтаго порошка хлороплатината. Послѣ нѣсколькихъ перекристаллизовокъ изъ горячей слабой кислоты въ немъ было опредѣлено количество платины.

Взято 0,2000 гр. Получено 0,0436 гр. Pt.
Найдено Pt 21,8%
Требуется для $[(C_6H_5)_2CH.C_5H_4N.HCl]PtCl_4$ 21,65%.

Такимъ образомъ, здѣсь, хотя и въ очень незначительномъ количествѣ, получается дифенилпиридилметанъ $(C_6H_5)_2CHC_5H_4N$ (вѣроятно, смѣсь изомеровъ).

Наоборотъ, нейтральные продукты получаются въ сравнительно очень большомъ количествѣ.

Изъ бензольнаго раствора отгонялся бензолъ, и затѣмъ продуктъ обработывался эфиромъ. При этомъ выдѣлялось большое количество кристаллическаго вещества. Вещество это, трудно растворимое въ спиртѣ и эфирѣ, перекристаллизовывалось изъ бензола и послѣ этого плавилось при 221°. Такимъ образомъ, температура плавленія и другія свойства показываютъ, что это былъ тетрафенилэтиленъ $(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$. Количество сыраго тетрафенилэтилена доходило иногда до 50% теоретическаго количества.

Часть, растворившаяся въ эфирѣ, послѣ отгонки эфира перегонялась, причемъ она переходила между 260°—270°. Количество продуктовъ, переходящее выше и ниже, очень незначительно.

Главная фракція, охлажденная снѣгомъ, послѣ внесенія кристалла дифенилметана вся закристаллизовалась. Послѣ сушки на холодной пористой пластинкѣ кристаллы плавились при 26°, т. е., имѣли температуру плавленія дифенилметана (около 20% теоретическаго количества).

Въ открытомъ сосудѣ нагрѣваніе производилось такимъ образомъ, что въ небольшой ретортѣ производилась осторожнымъ нагрѣваніемъ сухая перегонка безводнаго продукта присоединенія дифенилбромметана къ пиридину.

Продуктъ сухой перегонки обработывается такимъ же образомъ, какъ и продуктъ нагрѣванія въ запаянныхъ трубкахъ.

Дифенилметанъ содержалъ небольшое количество галоиднаго соединенія, которое было отдѣлено повторной фракціонировкой, причемъ послѣдній разъ перегонка производилась надъ окисью барія. Перегнаннаго дифенилметана получилось 25% теоретическаго количества.

Количество тетрафенилэтилена здѣсь, сравнительно, невелико (около 20% теорет.), что объясняется, вѣроятно, тѣмъ, что онъ трудно летучъ и остается въ ретортѣ.

Основной продуктъ, содержащій главнымъ образомъ пиридинъ, ближе не былъ изслѣдованъ.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

О дѣйствіи трифенилхлорметана и трифенилбромметана на пиридинъ.

А. Е. Чичибабина.

(Получено 30 января 1902 года).

Трифенилхлорметанъ получался по способу Гомберга [1]), т. е. при дѣйствіи четыреххлористаго углерода на бензолъ въ присутствіи хлористаго алюминія. Полученный такимъ образомъ трифенилхлорметанъ представлялъ кристаллическое вещество, имѣющее лишь легкій желтый или красноватый оттѣнокъ и обладающее указываемой Гомбергомъ температурой плавленія 108°—112°.

Трифенилбромметанъ готовился бромированіемъ трифенилметана при 150° [2]) и очищался перекристаллизовкой изъ сѣрнистаго углерода, послѣ чего онъ получался въ видѣ крупныхъ, совершенно безцвѣтныхъ, отлично образованныхъ кристалловъ, плавившихся при 152°.

Трифенилбромметанъ съ сухимъ пиридиномъ энергично реаги-

---

[1]) Berl. Ber. 33, 3144.

[2]) Allen, Kölliker. Lieb. Ann. 227, 110.

руетъ. Получается кристаллическое вещество, которое будучи быстро отжато подъ прессомъ между бумагой, имѣетъ, приблизительно, составъ продукта присоединенія трифенилбромметана къ пиридину $(C_6H_5)_3C - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}} \equiv C_5H_5$, какъ показало опредѣленіе въ немъ брома.

I. Взято	0,5207 гр.	Получено	0,2393 гр.	AgBr.
II. »	0,5133 »	»	0,2349 »	»

	I	II
Найдено Br	19,56%	19,47%
Требуется для $C_{24}H_{20}NBr$. .	—	19,88%

Такое вещество въ бензолѣ не растворяется. Хотя бензолъ уже съ самаго начала извлекаетъ небольшое количество вещества, но это вещество, легко растворимое въ спиртѣ, эфирѣ и бензолѣ, оказалось по этимъ свойствамъ и по температурѣ плавленія —162° — трифенилкарбиноломъ.

Образованіе послѣдняго объясняется дѣйствіемъ влаги воздуха, причемъ происходитъ разложеніе по уравненію:

$$(C_6H_5)_3C - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}} \equiv C_5H_5 + H_2O = (C_6H_5)_3COH + C_5H_5N.HBr$$

Дѣйствительно, водой продуктъ дѣйствія трифенилбромметана на пиридинъ разлагается сполна съ образованіемъ трифенилкарбинола и бромистоводороднаго пиридина. Этимъ путемъ въ продуктѣ можно опредѣлить количество брома такимъ образомъ, что образовавшійся при реакціи трифенилкарбинолъ отфильтровывается и промывается горячей водой и въ промывныхъ водахъ бромъ осаждается обычнымъ образомъ азотнокислымъ серебромъ. Этимъ путемъ въ продуктѣ было найдено слѣдующее количество брома:

Взято 0,5014 гр. Получено 0,2323 гр. AgBr.
Найдено Br 19,45%

Если разложеніе небольшимъ количествомъ воды происходитъ въ присутствіи избытка пиридина, то получается не трифенилкарбинолъ, но соединеніе трифенилкарбинола съ частицей пиридина.

Соединеніе $(C_6H_5)_3COH.C_5H_5N$ можетъ быть получено также прямымъ дѣйствіемъ пиридина на трифенилкарбинолъ, что и составляетъ наиболѣе удобный способъ полученія его. Оно чрезвычайно легко растворимо въ бензолѣ и при кристаллизаціи медленнымъ испареніемъ бензольнаго раствора, содержащаго нѣкоторый избы-

токъ пиридина, можетъ быть получено въ видѣ превосходныхъ, очень большихъ кристалловъ.

Взято 0,3861 гр. Получено 13,2 куб. с. N при 17°. Давленіе $757^1/_2$ мм. при 16°.

Найдено N 4,02%
Требуется для $C_{24}H_{21}ON$ 4,14%

Кристаллы пахнутъ пиридиномъ и при стояніи на воздухѣ вывѣтриваются. При нагрѣваніи въ капиллярной трубкѣ они распадаются на смѣсь жидкости и кристалловъ около 85°. При продолжительномъ нагрѣваніи при 80° они теряютъ весь пиридинъ, оставляя чистый трифенилкарбинолъ, какъ показываетъ температура плавленія его. Количество теряемаго пиридина отвѣчаетъ приведенной формулѣ.

I. Взято 1,0014 гр. Потеря при нагрѣваніи равна 0,2299 граммамъ, или 22,98%.

II. Взято 1,0038 гр. Потеря = 0,2321 граммамъ или 23,12%.

Содержаніе пиридина по формулѣ $(C_6H_5)_3COH.C_5H_5N$ равняется 23,3%.

Такимъ образомъ, вещество, дѣйствительно, представляетъ соединеніе частицы трифенилкарбинола съ частицей пиридина. Образованіе этого соединенія, вѣроятно, объясняется отрицательными свойствами гидроксила въ трифенилкарбинолѣ, зависящими отъ присутствія въ немъ трехъ фенильныхъ группъ. Съ такой точки зрѣнія соединеніе представляло бы соль пиридина, гдѣ трифенилкарбинолъ является кислотой. Кислотными свойствами трифенилкарбинола объясняется также и способность трифенилбромметана моментально реагировать въ присутствіи пиридина съ водой, давая трифенилкарбинолъ [1]).

При смѣшеніи трифенилхлорметана съ сухимъ пиридиномъ реакціи, повидимому, не происходитъ. Въ присутствіи влаги и избытка пиридина реакція идетъ такъ же, какъ и съ трифенилбромметаномъ.

Нагрѣваніе трифенилхлорметана и трифенилбромметана въ запаянныхъ трубкахъ съ пиридиномъ велось въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и дѣйствіе хлористаго бензила. Нейтральные продукты извлекались бензоломъ.

Въ основныхъ продуктахъ никакихъ высококипящихъ основаній не оказалось; въ нихъ обнаруженъ лишь пиридинъ.

Бензольный растворъ нейтральныхъ продуктовъ послѣ испаренія бензола оставлялъ большое количество кристалловъ, пропитанныхъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33 404.

смолистымъ веществомъ. Промываніемъ бензоломъ и перекристаллизовкой изъ горячаго бензола эти кристаллы могутъ быть очищены. Послѣ этого они получаются въ видѣ блестящихъ призмъ, плавящихся около 75°. Кристаллы содержатъ кристаллизаціонный бензолъ и послѣ сушки сначала при 70°, а затѣмъ при 80° превратились въ бѣлый порошокъ, плавившійся при 92°. Эти свойства показываютъ, что полученное вещество представляетъ трифенилметанъ.

Такимъ образомъ и въ этомъ случаѣ происходитъ отчасти возстановленіе галоиднаго соединенія въ предѣльный углеводородъ.

Кромѣ трифенилметана получаются лишь смолистыя вещества, ближе не изслѣдованныя.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

Синтезъ диметилянтарныхъ кислотъ на солнечномъ свѣтѣ.

В. Зернова.

Среди реакцій, которыя протекаютъ съ органическими веществами подъ вліяніемъ свѣта, извѣстны также случаи синтеза: образованіе гидробензоина изъ бензойнаго алдегида и пинаконовъ изъ ацето- и бензофенона [1]); синтезъ діоксибензофенона изъ хинона и бензойнаго алдегида [2]); образованіе индиго изъ *о*-нитробензалацетофенона [3]).

Дѣйствіе свѣта на органическіе іодюры до сихъ поръ еще не изслѣдовано подробно; іодъ, выдѣляясь подъ вліяніемъ свѣта, оставляетъ свободнымъ связанный съ нимъ радикалъ, который легко подвергается дальнѣйшимъ измѣненіямъ, смотря по условіямъ: въ присутствіи кислорода воздуха, влажности, выдѣлившагося іода конечно возможны всякія, самыя сложныя реакціи. Но если доступъ кислорода устраненъ, а выдѣляющійся іодъ тотчасъ же соединяется, напр., съ какимъ-либо металломъ, то надо думать, что возможно также образованіе болѣе сложной органической частицы путемъ

---

[1]) Ciamician u. Silber. Centr. Bl. *1901*, I. 770.

[2]) Klinger, Lieb. Ann. 249, 137. Berl. Ber. 24, 1341 (*1891*).

[3]) Engler u. Doran. Berl. Ber. 28, 2497 (*1895*).

взаимнаго соединенія свободныхъ остатковъ. Дѣйствительно, іодистый этилъ на солнечномъ свѣтѣ въ присутствіи металлической ртути даетъ нормальный бутанъ (Франкландъ) [1]).

Мнѣ удалось провести аналогичную реакцію съ α-іодпропіоновымъ эфиромъ. Іодэфиръ, при встряхиваніи со ртутью на солнечномъ свѣтѣ, тотчасъ же начинаетъ реагировать съ образованіемъ іодистой ртути, количество которой мало-по-малу увеличивается, при чемъ смѣсь дѣлается малоподвижной, такъ что для того, чтобы продолжать взбалтываніе, жидкость приходилось разбавлять бензоломъ или алкоголемъ. Опытъ велся въ слѣдующихъ условіяхъ: 20 гр. этильнаго α-іодпропіоноваго эфира (т. кип. 71° — 72° при 13 мм.), разбавленные спиртомъ, были запаяны съ 30 гр. ртути въ склянку и встряхивались при помощи воздушнаго двигателя на мѣстѣ, доступномъ для солнечныхъ лучей, въ продолженіе 8—10 дней въ сентябрѣ 1901 года. Продуктъ реакціи, отдѣленный отъ іодистой ртути и алкоголя, содержалъ лишь слѣды іода. При перегонкѣ онъ началъ кипѣть при 220° и большая часть его перешла до 230°, послѣ чего термометръ поднялся до 300° и выше, при чемъ вещество начало разлагаться; порція 220°—230° послѣ нѣсколькихъ перегонокъ кипѣла при 219° — 220°, ея уд. в. $d_0^0 = 1,0237$, $d_0^{18} = 1,0071$; для діэтильнаго эфира мезодиметилянтарной кислоты дается темп. кип. 221° — 222° и $d_0^0 = 1,0218$, $d_0^{16} = 1,0072$; для параэфира т. кип. 219°,5 и $d_0^0 = 1,0130$, $d_0^{12} = 1,0022$ (Зелинскій и Крапивинъ) [2]).

При сожженіи получено:

I. Взято:	0,1646 гр.; H_2O — 0,1315 гр.			
II. »	0,1643 гр.; H_2O — 0,1301 гр.; CO_2 — 0,3552			
для $C_{10}H_{18}O_4$ выч.		C 59,45		H 9,00
	найд.	» 58,96		» 8,96; 8,88

Эфиръ, омыленный спиртовымъ ѣдкимъ кали (10%), далъ двѣ кислоты: одну, трудно растворимую въ водѣ, съ темп. плавленія 192°, и другую легче растворимую, которая при кристаллизаціи изъ смѣси этильнаго эфира и бензина была получена въ маленькихъ хорошо образованныхъ прозрачныхъ кристаллахъ, плавившихся при 116° — 118° (для диметилянтарныхъ кислотъ температуры плавленія 192° и 123°).

---

[1]) Lieb. Ann. 77, 224 (*1851*).
[2]) Berl. Ber. 22, 650 (*1889*).

*

Повидимому α-іодпропіоновый эфиръ реагируетъ подъ вліяніемъ свѣта такъ:

$$2CH_3CHJ.CO_2C_2H_5 = \begin{matrix} CH_3CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3CH.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + J_2 \ ^{1)}$$

Надо думать, что ртутныя соединенія іодэфира, которыя могли бы образоваться въ промежуточную стадію реакціи, здѣсь не образуются. Такое соединеніе повидимому получается при дѣйствіи разведенной натріевой амальгамы ($^1/_4$%, Франкландъ) на іодэфиръ, который при этомъ мало-по-малу густѣетъ. Соединеніе это, повидимому, очень непостоянно, ибо не только не выдерживаетъ перегонки, но даже не можетъ быть отдѣлено отъ іодистаго натрія раствореніемъ, напр., въ абсолютномъ алкоголѣ. Если іодпропіоновый эфиръ обработать половиннымъ количествомъ (противъ разсчета) натріевой амальгамы и затѣмъ выставить на солнечный свѣтъ въ запаянной трубкѣ, то даже черезъ 3—4 недѣли солнечной погоды нельзя замѣтить наступленія реакціи [2]).

Образованіе высоко кипящихъ продуктовъ слѣдуетъ отнести на счетъ окисленія эфирнаго остатка—$CH(CH_3)CO_2C_2H_5$ кислородомъ воздуха, который на солнечномъ свѣтѣ дѣйствуетъ энергично, подобно озону (Брессонъ) [3]).

Работа сдѣлана въ химической лабораторіи проф. Н. Д. Зелинскаго.

О положеніи рѣдкоземельныхъ элементовъ въ періодической системѣ Менделѣева [4]).

Богуслава Браунера.

Вотъ уже болѣе двадцати лѣтъ прошло съ того времени, какъ я приступилъ къ изслѣдованію рѣдкихъ элементовъ, желая рѣшить вопросъ о положеніи ихъ въ періодической системѣ Менделѣева.

---

[1]) Подобная реакція, но съ цинковой пылью при нагрѣваніи см. Scherks, Jahresberichte *1881*, 687.

[2]) Срав. Strecker, Lieb. Ann. **92**, 77.

[3]) Zeitschr. f. phys. Ch. 19, 496.

[4]) Докладъ сдѣланный въ химической секціи XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей 21 декабря 1901 г.

Поводомъ къ этому послужило для меня прежде всего то обстоятельство, что знаменитую идею періодическаго закона выразилъ Дмитрій Ивановичъ Менделѣевъ, членъ нашей великой славянской семьи. Я видѣлъ, какъ эта великая идея оставалась безъ вниманія, по всей вѣроятности потому, что принадлежала русскому химику. Вамъ должно быть всѣмъ извѣстно, что главныя мысли о періодической системѣ были напечатаны въ восьмомъ томѣ приложеній анналовъ Либиха почти случайно, главнымъ образомъ при содѣйствіи знаменитыхъ нѣмецкихъ химиковъ Фольгарда (Volhard) и Коппа (Kopp). Главные же комментаріи къ этой работѣ вышли на русскомъ языкѣ въ книгѣ «Основы химіи», и оставались для западной Европы запертыми семью замками, на что я въ 1878 году обратилъ вниманіе въ «Berichte».

Только когда въ 1876 году открытіе галлія доставило первый блестящій успѣхъ теоретическимъ идеямъ Менделѣева, химики запада начали обращать на нихъ свое вниманіе, и тутъ вдругъ оказалось, что собственно періодическій законъ нашелъ кто то другой.

Извиняюсь, что здѣсь еще разъ касаюсь вопроса, кто настоящій, дѣйствительный основатель нашей нынѣшней періодической системы и новѣйшей части химіи, съ ней связанной. Для меня и для каждаго славянина это Дмитрій Ивановичъ Менделѣевъ.

Нѣтъ сомнѣнія, что и до Менделѣева были попытки создать систему элементовъ, которая болѣе или менѣе приближается къ нынѣшней формѣ періодической системы. Прежде всего можно указать на Ньюлэндса, до него Шанкуртуа, до него еще Петтенкофера, до этого послѣдняго Гладстона, и такъ наконецъ можно прійти къ Дёберрейнеру, въ 1829 г. Однако, всѣ эти системы элементовъ имѣли только внѣшнюю форму, между тѣмъ какъ Менделѣевъ положилъ въ основаніе системы свой періодическій законъ:

«Свойства элементовъ и составленныхъ изъ нихъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ, равно какъ и формы соединеній элементовъ находятся въ періодической зависимости отъ величины атомныхъ вѣсовъ элементовъ».

Словами же: «Въ будущемъ нельзя будетъ разсуждать объ элементахъ и ихъ соединеніяхъ, не выходя изъ періодической системы и періодическаго закона», открылъ намъ Д. Ив. снова старую область неорганической химіи, интересъ къ которой почти исчезъ въ сравненіи съ огромнымъ развитіемъ новѣйшей органической химіи, разработанной на основаніи науки объ атомности и химической структурѣ.

Каждый изъ насъ знаетъ, какую громадную услугу оказала періодическая система при преподаваніи и изученіи химіи и особенно тѣ работающіе экспериментально въ неорганической химіи, которые еще помнятъ періодъ до Менделѣева, испытываютъ радостное чувство съ того времени, что они могутъ работать въ духѣ, направленіи, указанномъ Менделѣевымъ.

Правда, новѣйшая физическая химія, благодаря новымъ методамъ и взглядамъ, также много содѣйствовала возрожденію неорганической химіи. Правда и то, что принципы химической статики и динамики не такъ новы, какъ принципы электрохиміи, относительно которой нелишне будетъ замѣтить, что къ теоріи іоновъ химики двухъ великихъ народовъ далеко не относятся съ такимъ энтузіазмомъ, какой мы видимъ, напримѣръ, въ Германіи. Однако приходится пожалѣть, что это новое направленіе нѣсколько оттѣснило на задній планъ періодическую систему, какъ принципъ изслѣдованій, гораздо раньше, чѣмъ всѣ соотвѣтствующія экспериментальныя изслѣдованія могли быть осуществлены, да и гораздо раньше, нежели позднѣйшее поколѣніе химиковъ могло познать всю глубину идей Менделѣева.

Перехожу къ области рѣдкихъ земель, въ которой я работалъ и теоретически и практически въ продолженіе послѣднихъ 24 лѣтъ. Прежде всего я убѣдился вскорѣ, что ключемъ къ уразумѣнію природы этихъ элементовъ служатъ церій и дидимъ. Я указалъ на то, что собственно главной формой соединеній элементовъ рѣдкихъ земель есть RX_3, но что однако у церія не менѣе важной формой является RX_4. Но это не представляетъ изъ себя типъ какой-нибудь второстепенной перекиси; окись CeO_2 есть окись типа воды, которая своими реакціями приближается къ перекисямъ, но является перекисью не настоящей. Справедливость того, что дѣйствительно существуетъ форма CeX_4, была доказана мною полученіемъ (четырехъ-) фтористаго церія CeF_4, и его двойныхъ калійныхъ солей.

Позднѣе я опредѣлилъ атомный вѣсъ церія и нашелъ число $Ce = 140,2$, тождественное съ числомъ, которое Дм. Ив. предсказалъ для церія на основаніи періодической системы. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ вѣрность этого числа была опровергаема г. Врубовымъ. Не буду заниматься его возвратомъ къ устарѣлому взгляду, что церій, равно какъ и остальные элементы рѣдкихъ земель, двуатоменъ, между тѣмъ какъ бериллій онъ считаетъ трехатомнымъ, не смотря на все то, что было найдено на основаніи

моихъ восторженныхъ статей 1878 и 1881 года объ этомъ элементѣ. Г-нъ Вырубовъ плохо обращается съ правиломъ Дюлонга-Пти: въ исключеніяхъ его принимаетъ, тамъ же, гдѣ этотъ законъ имѣетъ силу, отвергаетъ его. Если церій трех- и четырехатоменъ, то атомный вѣсъ его былъ бы по Вырубову Ce = 139.

Въ послѣднее время я сдѣлалъ двѣ очень обширныя работы съ цѣлью пересмотра атомныхъ вѣсовъ лантана и церія; въ первой работѣ принималъ участіе г. Павличекъ, во второй г. Батекъ.

Что касается лантана, то мы нашли, что при методѣ опредѣленія атомнаго вѣса при помощи приготовленія (синтеза) сѣрнокислой соли изъ окиси всегда получается кромѣ нормальной сѣрнокислой соли нѣкоторое количество кислой соли, и когда это явленіе было изслѣдовано у другихъ рѣдкихъ земель, то было найдено, что всѣ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ элементовъ рѣдкихъ земель, которыя были сдѣланы въ продолженіе предыдущаго столѣтія, сопряжены съ этой ошибкой, которая однако тѣмъ меньше, чѣмъ менѣе основной характеръ имѣетъ элементъ рѣдкихъ земель. Сдѣлавъ соотвѣтствующую поправку методомъ объемноколориметрическимъ, было найдено истинное число La = 139,09, которое почти тождественно съ атомнымъ вѣсомъ, который нашли Вырубовъ и Вернейль для церія.

Я не считалъ вѣроятнымъ, чтобы атомные вѣса церія и лантана были одинаковы. Обширнымъ изслѣдованіемъ, которое со мной произвелъ г. Батекъ, мы открыли источники ошибокъ, сдѣланныхъ Вырубовымъ и Вернейлемъ и двумя другъ отъ друга независимыми методами мы нашли, что наше прежнее число Ce = 140,2 выражаетъ точный атомный вѣсъ церія.

Работами о дидимѣ, которыя я произвелъ въ началѣ восьмидесятыхъ годовъ, мнѣ не удалось разрѣшить вопросъ объ этомъ элементѣ. Причина неуспѣха заключалась въ томъ, что дидимъ, какъ я одновременно съ проф. Менделѣевымъ нашелъ въ 1882 г., состоитъ изъ смѣси элементовъ, изъ которыхъ каждый имѣетъ опредѣленную часть линій поглощенія (абсорбціонныхъ) стараго дидима.

Я разложилъ дидимъ на разныя фракціи съ отличными одна отъ другой свойствами, но только въ 1885 г. Ауэръ фонъ Вельсбахъ, употребивъ методъ Менделѣева, методъ фракціонированной кристаллизаціи двойныхъ азотнокислыхъ солей съ азотнокислымъ аммоніемъ, разложилъ дидимъ на празеодимъ и неодимъ. Теоретическій результатъ этой работы былъ:

	Nd	Pr
Атомный вѣсъ:	140,8	143,6
Низшіе окислы:	Nd_2O_3	Pr_2O_3
Высшіе окислы:	—	Pr_4O_7

Въ послѣднее время я повторилъ работы Ауэра и нашелъ между прочимъ слѣдующее:

	Nd	Pr	
Атомный вѣсъ:	143,8	140,94	
Низшіе окислы (закиси):	Nd_2O_3	Pr_2O_3	$Pr_4O_7, Pr_{10}O_{18} = xPr_2O_3 + yPr_2O_4$ закись - окись.
Высшіе окислы (окиси):	Nd_2O_4	Pr_2O_4	
Перекиси:	Nd_2O_5	Pr_2O_5	

Теперь перейду къ вопросу, для рѣшенія котораго и были направлены всѣ вкратцѣ цитированныя работы за послѣднія двадцать лѣтъ, а именно: какое положеніе въ періодической системѣ занимаютъ элементы рѣдкихъ земель. Приведу здѣсь всевозможные отвѣты на этотъ вопросъ, такъ какъ дать рѣшительный, опредѣленный отвѣтъ считаю въ высшей степени труднымъ. Лучше остальныхъ изучены:

Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, En, Gd, Yb

Менѣе извѣстны члены группы эрбія: Er, Ho, Tm, Tb, Dy, и т. д.; оставляя ихъ пока въ сторонѣ, буду говорить только объ элементахъ лучше изученныхъ.

1) Скандій (scandium), иттрій (yttrium) и лантанъ (lanthan) безъ сомнѣнія принадлежатъ къ третьей группѣ; о принадлежности иттербія къ этой группѣ нельзя сказать опредѣленно, такъ какъ характеръ его гораздо менѣе основенъ (позитивенъ), чѣмъ лантана; кромѣ того онъ не можетъ быть сюда причисленъ по объему окисла:

		Sc	Y	La	Yb
А. в.		44	89	139	173
Объемъ окисла:	R_2O_3	35	45	50	43

Церій (cerium) принадлежитъ къ четвертой группѣ и является переходнымъ элементомъ отъ титана (titanum) и цирконія къ торію:

		Ti	Zr	Ce	Th
а. в.		48	90	140	233
Объемъ окисла:	R_2O_4	35	45	50	54

Въ послѣднее время я нашелъ, что торій представляетъ смѣсь по крайней мѣрѣ двухъ элементовъ, изъ которыхъ одинъ настоящій торій съ атомнымъ вѣсомъ Th = 233, у другого элемента я

нашелъ пока атомный вѣсъ $R^{IV} = 220$, о характерѣ же его не могу ничего иного сказать, такъ какъ еще не знаю, какой формы онъ даетъ соединенія,—RX_4 или можетъ быть RX_3 или RX_5.

Перейду теперь къ празеодиму и неодиму. Такъ какъ по формамъ соединеній RX_3 ихъ невозможно было помѣстить въ третью группу, то была высказана гипотеза, что ихъ главныя соли въ дѣйствительности отвѣчаютъ не формѣ RX_3, а или формѣ RX_4 или RX_5.

Чтобы рѣшить этотъ вопросъ, я опредѣлилъ молекулярный вѣсъ хлористаго празеодима методомъ эбуліоскопическимъ и нашелъ, что онъ отвѣчаетъ формулѣ $PrCl_3$. Недавно тѣмъ же методомъ Матиньонъ нашелъ также и для хлористаго неодима $NdCl_3$.

Другое доказательство того, что главная форма соединеній лучше изученныхъ элементовъ рѣдкихъ земель есть RX_3, заключается въ томъ, что ихъ сѣрнокислыя соли съ 8 молекулами воды—изоморфны съ солями настоящей формы RX_3, что и было доказано въ первый разъ на празеодимѣ и неодимѣ въ нашемъ пражскомъ университетѣ.

Третье доказательство, правда, нѣсколько сложно, но не менѣе убѣдительно. По Менделѣеву оранжевый сѣрнокислый церій оказывается двойною солью

$$Ce_2O_33SO_3 + Ce_2O_44SO_3 + 24H_2O$$

Опытами, произведенными въ нашей лабораторіи, было доказано, что сѣрнокислый церій въ этой соли Менделѣева можетъ быть замѣненъ цѣлымъ рядомъ иныхъ сѣрнокислыхъ солей рѣдкихъ земель состава $R_2O_3.3SO_3$, напримѣръ $R = La$, Nd, Pr и т. д.

Четвертымъ доказательствомъ формулы RX_3 служитъ открытіе, сдѣланное также въ нашей лабораторіи, что числа, выражающія растворимость щавелевокислыхъ солей въ нормальной сѣрной кислотѣ, равно какъ и въ щавелевокисломъ аммоніи, у рѣдкихъ земель трехатомныхъ суть одинаковаго порядка, между тѣмъ какъ растворимость рѣдкихъ земель формулы RX_4 показываетъ числа совсѣмъ иного порядка.

Наконецъ, мы нашли, что и другіе элементы рѣдкихъ земель даютъ кислыя соли $R_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$, какъ у церія нашелъ Вырубовъ.

Такимъ образомъ мы должны принять за нормальный типъ соединеній извѣстныхъ элементовъ рѣдкихъ земель RX_3, а не RX_2 или RX_5.

2) Другой взглядъ—таковъ: элементы рѣдкихъ земель занимаютъ въ періодической системѣ тѣ мѣста, которыя имъ соотвѣтствуютъ по тому, какъ атомныя числа слѣдуютъ другъ за другомъ.

Такъ, напримѣръ:

Группа:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb?	Gd
	133	137,4	139,1	140,2	141	143,8	148	150	—	156
Окислы:	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3

То же самое повторяется и въ четвертомъ рядѣ:

Группы:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3
Но здѣсь предѣльныя формы или крайніе окислы:	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4	R_2O_5	R_2O_6	R_2O_7	R_2O_6	R_2O_4	(R_2O_4?)	(R_2O_3?)

Спрашивается: какія же предѣльныя формы соединеній имѣютъ элементы рѣдкихъ земель? Церій имѣетъ согласно своему положенію въ четвертой группѣ предѣльную форму RX_4 и кромѣ того еще форму кажущуюся RX_6 выше предѣльной (крайней), которой соотвѣтствуетъ перекись CeO_3, которую даютъ и титанъ и цирконій и торій.

Я нашелъ въ 1898 г., что подобно церію, который даетъ высшую окись типа воды $CeO_2 = Ce_2O_4$, и празеодимъ даетъ черную высшую окись Pr_2O_4. Эта окись имѣетъ одинъ кислородъ не въ такой прочной связи, какъ три остальныхъ, и реагируетъ какъ перекись; прошло много времени, прежде чѣмъ мнѣ удалось объяснить ея характеръ, т. е. принадлежитъ ли она къ типу воды или къ типу перекиси водорода. Загадка заключается въ томъ, что эта окись не даетъ солей типа RX_4, или по крайней мѣрѣ даетъ очень не постоянныя; это обстоятельство можетъ намъ разъяснить удѣльный объемъ обѣихъ окисей: $Pr_2O_4 = 57,9$, $Pr_2O_3 = 46,7$, разница $+ 11,2$, число необыкновенно большое для 1 объема активнаго кислорода, чѣмъ и объясняется то обстоятельство, что при дѣйствіи кислотъ не образуются соли, а выдѣляется свободный кислородъ (и озонъ).

Четырехокись (tetroxyd) празеодима однако оказывается перекисью озонической, иначе — окисью типа воды, такъ какъ

даетъ съ соляной кислотой хлоръ, въ кисломъ растворѣ окисляетъ соли закиси церія въ окисныя, марганцовистыя въ марганцовыя, даетъ съ стрихниномъ, растворенным въ сѣрной кислотѣ, фіолетовое окрашиваніе, и въ кисломъ растворѣ съ перекисью водорода происходитъ взаимное каталитическое возстановленіе.

Итакъ, празеодимъ даетъ соединенія и формы RX_4. Кромѣ того, мнѣ удалось получить еще гидратъ перекиси Pr_2O_5. Эта перекись отвѣчаетъ только кажущейся формѣ RX_5, такъ какъ въ сущности есть перекись типа перекиси водорода, т. е. антозонической, хотя ей также отвѣчаетъ какой-то родъ солей. Поэтому я не говорю объ окисяхъ солеобразующихъ.

Неодимъ даетъ кромѣ окиси R_2O_3 еще двѣ высшія окиси, аналогичныя высшимъ окисямъ празеодима. Въ бурой окиси Nd_2O_4 четвертый атомъ кислорода находится въ такой слабой связи, имѣетъ такой малый потенціалъ, какъ будто кислородъ былъ только сгущенъ или поглощенъ, такъ какъ при дѣйствіи кислотъ выдѣляющійся кислородъ проходитъ черезъ растворы солей закиси желѣза не окисляя ихъ. Кажется, что и остальные элементы рѣдкихъ земель дадутъ высшія окиси этого типа, который представляетъ предѣлъ озоническихъ окисей.

Кромѣ того неодимъ образуетъ дѣйствительную перекись по типу перекиси водорода, которая имѣетъ формулу Nd_2O_6 и очень легко распадается; подобную антозоническую перекись даетъ какъ кажется и самарій и по всей вѣроятности и остальные трехатомные элементы рѣдкихъ земель за исключеніемъ церія.

Существуетъ правило, которое до сихъ поръ всегда оправдывалось, что элементъ, который образуетъ перекись типа перекиси водорода, иначе перекись антозоническую, ни въ какомъ случаѣ не даетъ иную окись или озонидъ типа воды, который содержалъ бы больше атомовъ кислорода, чѣмъ содержитъ ихъ эта перекись антозоническая.

Изъ этого слѣдуетъ, что элементы рѣдкихъ земель, обыкновенно трехатомные, могутъ еще являться максимально четырехатомными, иными словами можно съ большой долей вѣроятности сказать, что самая высшая предѣльная форма ихъ соединеній есть RX_4. Форма RX_5 надпредѣльная, и отвѣчаетъ настоящимъ перекисямъ типа перекиси водорода.

Такимъ образомъ, хотя восьмой рядъ элементовъ рѣдкихъ земель, начиная отъ лантана, образуетъ низшія окиси R_2O_3 аналогичныя четвертому ряду, начиная отъ скандія, однако, что касается

сложенія высшихъ окисей, эта аналогія кончается въ четвертой группѣ у титана и церія.

Празеодимъ въ общемъ не имѣетъ среднихъ свойствъ ніобія и тантала, и не имѣетъ, какъ и тѣ, дѣйствительной формы RX_5, а эта форма RX_5 является кажущеюся только у его перекиси. Еще менѣе неодимъ по своимъ свойствамъ можетъ быть поставленъ между молибденомъ и вольфрамомъ, а члены слѣдующаго ряда не соотвѣтствуютъ марганцу, желѣзу, кобальту, никкелю или металламъ платины ни по своимъ свойствамъ, ни формами, однимъ словомъ не являются ихъ атомными аналогами.

Такимъ образомъ, я не считаю возможнымъ помѣщать элементы рѣдкихъ земель только на основаніи ихъ атомныхъ вѣсовъ въ отдѣльныхъ, одна за другой слѣдующихъ группахъ періодической системы, выше четвертой группы.

3) Третій взглядъ отличенъ отъ того, что до сихъ поръ было найдено въ періодической системѣ. Подобно тому какъ въ солнечной системѣ цѣлая группа астероидовъ занимаетъ полосу на мѣстѣ пути, по которому по аналогіи должна бы двигаться одна планета, такъ точно цѣлая группа элементовъ рѣдкихъ земель могла бы занять въ системѣ одно мѣсто, на которомъ въ другомъ случаѣ стоитъ одинъ элементъ. Принимая во вниманіе то, что химики все болѣе и болѣе склоняются къ взгляду, что всѣ наши элементы сложены изъ какой-то первоначальной матеріи, мы можемъ себѣ представить, что при образованіи рѣдкоземельныхъ элементовъ конденсація первоначальной матеріи не шла такъ далеко, какъ у элементовъ иныхъ. Такимъ образомъ всѣ элементы рѣдкихъ земель, очень подобные одинъ другому, которые въ свободномъ состояніи имѣютъ и приблизительно одинаковый атомный объемъ, стали бы на томъ мѣстѣ въ IV группѣ восьмого ряда, которое до сихъ поръ занималъ церій и рядъ этотъ шелъ бы вѣроятно въ третьемъ измѣреніи такимъ образомъ:

Cs = 133	Ba = 137,4	La = 139,1	Ce = 140,2	
			Pr = 141	
			Nd = 144	
			Sm = 148	
			En = 151	
			Gd = 156	и т. д.

Потомъ однако въ пятой группѣ долженъ бы слѣдовать аналогъ ніобія, въ шестой аналогъ молибдена, въ седьмой двумарганецъ и

наконецъ въ цѣлой остальной части третьяго большого періода должны бы слѣдовать аналоги тяжелыхъ металловъ изъ другого большого періода, начиная съ рутенія.

Но и этотъ взглядъ не кажется вѣроятнымъ, такъ какъ не можетъ быть простой случайностью, что ни одинъ изъ этихъ до сихъ поръ недостающихъ элементовъ не извѣстенъ. Однако изъ этого взгляда я удерживаю сравненіе элементовъ рѣдкихъ земель съ астероидами и постановку ихъ подъ церіемъ для слѣдующаго взгляда.

4) Четвертый взглядъ, собственно измѣненный предыдущій, основывается на томъ, что элементы рѣдкихъ земель представляютъ нѣкоторую аналогію элементовъ восьмой группы. Элементы 8 группы должны были бы имѣть предѣльную форму RX_8, этого же однако достигаютъ только рутеній и осмій въ окиси RO_4 и никкель въ $Ni(CO)_4$ никкелькарбонилѣ. Желѣзо достигаетъ только формы RX_6, равно какъ (трудно) родій и иридій, между тѣмъ какъ кобальтъ, платина и палладій достигаютъ только формы RX_4, никкель же только формы RX_3 и т. д.

Элементы рѣдкихъ земель достигаютъ максимально предѣльной формы RX_4 и беря во вниманіе существованіе дѣйствительныхъ перекисей формулы R_2O_5 нельзя представить себѣ вѣроятнымъ, что существуютъ соединенія типа воды высшей формы, чѣмъ RX_4, т. е. in maximo четырехатомные, и нельзя ихъ ставить въ обыкновенную VIII группу, развѣ если бы нашлись соединенія, аналогичныя кобальтіакамъ или карбонилу никкеля.

По этому взгляду, который я уже давно высказалъ проф. Менделѣеву на основаніи собственныхъ опытовъ и къ которому пришелъ недавно и г-нъ Стиль въ Мельбурнѣ на основаніи чисто теоретическихъ разсужденій, элементы рѣдкихъ земель создали бы особую интерперіодическую группу, аналогичную до нѣкоторой степени восьмой группѣ, помѣстившись въ серединѣ остальныхъ группъ періодической системы; но это не обыкновенная восьмая группа, такъ какъ въ восьмой группѣ нѣтъ мѣста для 10 или 20 рѣдкоземельныхъ элементовъ.

Отлично отъ г-на Стиля я представляю себѣ эту группу какъ продолженіе теперешней четвертой группы, начиная отъ церія и кончая неизвѣстнымъ до сихъ поръ элементомъ съ атомнымъ вѣсомъ приблизительно 180, лежащимъ налѣво отъ тантала:

Рядъ 7 →	Ag	Cd	In	Sn		Sb	Te	J	Xe
Рядъ 8 →	Cs	Ba	La						
	133	137	139	Cl	140				
				Pr	141				
				Nd	144				
				—	—				
				Sm	148				
				En	151				
				—	—				
				Gd	156				
				—	—				
				Tb	163				
				—	—				
				Ho	165				
				Er	166				
				—	—				
				Tm	171				
				Yb	173				
				R = 180		Ta	W	190 .	Os Ir Pt Au
Рядъ 9 →	Au	Hg	Tl	Pb		Bi	—	—	
Рядъ 10 →	—	Rad.?	—	Th		—	U	—	—

Такое измѣненіе періодической системы имѣло бы ту выгоду, что мы не должны бы были ожидать налѣво отъ группы рѣдкихъ земель въ девятомъ ряду никакихъ аналоговъ седьмого ряда, т. е. тяжелыхъ металловъ, какъ Ag, Cd, In, Sn; направо, какъ Sb, Te, J, Xenon; далѣе никакихъ аналоговъ цезія и барія изъ первой и второй группы восьмого ряда и первой и второй группы десятаго ряда. Также исчезъ бы изъ третьей группы десятаго ряда иттербій какъ аналогъ лантана, такъ какъ иттербій, будучи гораздо менѣе основнымъ, чѣмъ лантанъ, туда не подходитъ. Тотъ фактъ, что ни одинъ изъ этихъ до сихъ поръ ожидаемыхъ атомныхъ аналоговъ не былъ открытъ, и что наоборотъ существуютъ элементы, имѣющіе атомные вѣса, лежащіе между 140 и 180, т. е. числа, которыя вполнѣ совпадутъ съ числами, которыя должны были бы имѣть недостающіе аналоги седьмого и восьмого ряда, — этотъ фактъ дѣлаетъ правдоподобнымъ мнѣніе, что между церіемъ и танталомъ не существуетъ иныхъ элементовъ, кромѣ элементовъ рѣдкихъ земель.

По принятіи такого измѣненія періодической системы, будетъ самымъ близкимъ аналогомъ серебра—золото, кадмія—ртуть, индія—

таллій, олова — свинецъ, сурьмы — висмутъ, и потомъ бы только слѣдовалъ экателлуръ (но не двителлуръ) и т. д. Аналоги цезія, барія (радій?) и лантана оказались бы только въ послѣднемъ рядѣ передъ торіемъ. Потомъ бы осталось открыть для пополненія періодической системы вплоть до урана только 9 элементовъ, но кромѣ того можетъ существовать и дѣйствительно существуетъ еще цѣлый рядъ элементовъ рѣдкихъ земель, настоящихъ химическихъ астероидовъ, которые вполнѣ заполнили бы новую интерперіодическую группу, причемъ ихъ атомные вѣса лежали бы между 140 и 180.

Много есть пунктовъ въ нашихъ химическихъ теоріяхъ, которые могутъ подвергнуться измѣненію, а потому я и этотъ свой взглядъ не могу считать окончательнымъ. Я убѣжденъ, что только усиленная опытная работа въ области рѣдкихъ земель, а именно изслѣдованіе ихъ высшихъ окисловъ, на что я обратилъ вниманіе 20 лѣтъ тому назадъ, приблизитъ насъ постепенно къ разрѣшенію этой обширной задачи. Работалъ я для разрѣшенія загадокъ системы Менделѣева въ продолженіе не полной четверти столѣтія, но работа одного лица является каплей въ морѣ. Пусть результаты, мною добытые, незначительны, но я работалъ съ энтузіазмомъ, преисполненный любви и преданности блестящей идеѣ величайшаго славянскаго химика Дмитрія Ивановича Менделѣева.

Кріоскопическія изслѣдованія.

П. Хрущова.

Настоящее изслѣдованіе было предпринято съ цѣлью получить возможно точныя и твердо установленныя данныя по вопросу о пониженіи точки замерзанія жидкостей тѣлами, въ нихъ растворенными. Тщательный просмотръ фактическаго матеріала, весьма обильнаго по количеству, можетъ убѣдить всякаго, кому желательна справедливая его оцѣнка, что этотъ матеріалъ «не стоитъ на высотѣ своего призванія». Въ самомъ дѣлѣ: одно изъ самыхъ важныхъ назначеній этого собраннаго матеріала—дать поддержку или опроверженіе нѣкоторымъ основнымъ положеніямъ, стоящимъ у самаго корня современной теоретической, или «общей» химіи. Такимъ представляется дѣло съ одной его стороны. А съ другой—мы находимъ этотъ же матеріалъ, необходимый для опытной провѣрки теорій, крайне несогласованнымъ и полнымъ внутренними противорѣчіями.

Словомъ, становится ясной желательность его пересмотра и пополненія.

Казалось бы, что найти опытомъ точку замерзанія жидкости — есть задача довольно простая, относящаяся къ одному изъ наиболѣе элементарныхъ физическихъ явленій, давно и чуть ли ни обычно наблюдавшемуся среди совершеній окружающей природы. А по ближайшемъ разсмотрѣніи оказывается, что задача такова лишь въ самой грубой своей формѣ. Во-первыхъ, приходится отдѣлить самое замерзаніе жидкости отъ постороннихъ обстоятельствъ, его всегда сопровождающихъ; а это далеко не было принято всѣми изслѣдователями во вниманіе или, по крайней мѣрѣ, не въ достаточной степени. Во-вторыхъ, когда дѣло идетъ объ отвѣтахъ на интересующіе насъ вопросы въ области теоретической химіи, то обычные способы разрѣшенія насъ занимающей задачи страдаютъ существеннымъ недостаткомъ, а именно: величины, которыми выражается рѣшеніе задачи, относятся къ разряду, близкому къ погрѣшностямъ наблюденія, и ведутъ почти всегда къ двусмысленнымъ отвѣтамъ. Примѣръ здѣсь всего лучше выяснитъ смыслъ этого обстоятельства. Возьмемъ случай пониженія точки замерзанія воды отъ растворенія въ ней хлористаго калія, при разныхъ концентраціяхъ, согласно извѣстной работѣ Рауля 1899 года (Annales de Chimie et de Physique). Случай этотъ я беру, какъ особенно благопріятный, т. е. изъ наименѣе говорящихъ въ пользу необходимости критическаго отношенія къ пріему изслѣдованія, который здѣсь изъ наилучшихъ. Вся таблица Рауля о хлористомъ каліи (Annales *1899*, февраль, стр. 218) показываетъ, что относительная погрѣшность измѣреній, весьма ничтожная для крѣпкихъ растворовъ ($=\frac{0^\circ{,}001}{3^\circ{,}286}=\frac{1}{3286}$, если считать $\frac{1}{1000}$ градуса Цельзія за предѣлъ точности наблюденій), быстро растетъ съ разбавленіемъ раствора ($=\frac{0^\circ{,}001}{0^\circ{,}051}=\frac{1}{51}$, для самаго слабаго изъ изслѣдованныхъ растворовъ), т. е. на предѣлѣ достигаетъ около 2% измѣряемой величины, между тѣмъ искомая величина, отступленіе отъ строгой пропорціональности между «пониженіемъ» и разбавленіемъ, въ томъ же случаѣ, равняется приблизительно 6% (изъ пропорціи $3{,}29 : X = 1 : \frac{1}{69}$; $X = 0{,}048$; $0^\circ{,}051 - 0^\circ{,}048 = 0^\circ{,}003$; а $\frac{0^\circ{,}003}{0^\circ{,}051}$ = отступленію=6%!) Иными словами: даже въ такомъ благопріятномъ случаѣ искомая величина лишь въ три раза больше относительной погрѣшности измѣреній, при чемъ принятъ въ разсчетъ только одинъ источникъ ошибокъ, неправильность наблюденія тем-

пературы, и не приняты во вниманіе погрѣшности анализа и проч. Словомъ, на вопросъ о существованіи простой пропорціональности между разбавленіемъ раствора и пониженіемъ точки замерзанія растворителя (воды), о наличности болѣе или менѣе рѣзкихъ уклоненій отъ такой пропорціональности, и о законѣ этихъ уклоненій— нельзя дать вполнѣ недвусмысленнаго отвѣта, даже въ наиболѣе полно изученныхъ случаяхъ.

Приведенный примѣръ имѣетъ, понятно, чисто качественный характеръ; я на него сослался только съ цѣлью указать на свойство тѣхъ затрудненій, какія возникаютъ при попыткахъ воспользоваться «пониженіями» точекъ замерзанія растворовъ для опытной повѣрки выводовъ теоретической химіи. Занимаясь изученіемъ этого вопроса, я пришелъ (уже нѣсколько лѣтъ то́му назадъ) къ убѣжденію, что для наблюденій этого рода необходимо прибѣгнуть къ новому способу измѣреній, болѣе чувствительному и надежному. Начиная съ 1895 года, я лѣтними мѣсяцами нѣсколько разъ принимался за выработку подходящаго метода и за полученіе возможно тщательныхъ измѣреній «пониженія» точки замерзанія водныхъ растворовъ. О результатахъ всего найденнаго по этому вопросу я и хочу сообщить въ настоящей статьѣ, считая, что даже нѣкоторыя техническія подробности метода могутъ имѣть практическій интересъ при дальнѣйшей разработкѣ этой области физико-химіи. Въ этомъ изслѣдованіи я многократно и продолжительно пользовался умѣлымъ и усерднымъ сотрудничествомъ А. П. Ситникова и М. Л. Симонова, которымъ я много обязанъ въ дѣлѣ исполненія работъ. Искренно приношу имъ обоимъ мою глубокую благодарность, и укажу въ настоящей статьѣ на тѣ части работы, въ которыхъ они болѣе спеціально участвовали и гдѣ нашу работу слѣдуетъ вполнѣ считать общей.

Вся опытная часть этой работы сдѣлана въ моей деревенской лабораторіи, при с. Карасевкѣ, Харьковскаго уѣзда. О строителяхъ употреблявшихся измѣрительныхъ приборовъ я упомяну на своемъ мѣстѣ, въ дальнѣйшемъ изложеніи изслѣдованія. Самое это изложеніе я распредѣлю на три отдѣла:

1) общій разборъ задачи и неизбѣжная критика другихъ способовъ ея рѣшенія,

2) описаніе моего метода изслѣдованія, его преимуществъ и недостатковъ;

3) результаты измѣреній, произведенныхъ въ моей лабораторіи, и выводы изъ нихъ.

I.

Переходя къ общему критическому разбору задачи, я начну съ бѣглаго напоминанія отъ томъ, что такое точка замерзанія и какъ ее опредѣляютъ.

Возьмемъ сперва случай чистаго растворителя, напримѣръ воды. Для наблюденія точки ея замерзанія обыкновенно переохлаждаютъ воду и вбрасываютъ въ нее затѣмъ небольшое количество чистаго льда; этимъ возбуждается начало отвердѣванія воды. Часть воды замерзаетъ и температура остальной поднимается до нуля градусовъ Цельзія. Температура превращенія воды въ ледъ держится стойко, т. е. точка замерзанія остается неизмѣнной, пока вся вода не перейдетъ въ твердое состояніе. При замерзаніи выдѣляется тепло, которое необходимо удалить, иначе температура жидкости не сохранится; для удаленія этого тепла обыкновенно окружаютъ замерзающую воду охлаждающей оболочкой и перемѣшиваютъ смѣсь воды и наростающаго льда, чтобы температура установилась одинаковой по всей смѣси. Въ замерзающую воду, или (что все равно) въ тающій ледъ вставляютъ чувствительный термометръ и наблюдаютъ точку замерзанія. Такъ поступаютъ всегда по предписанію руководствъ физической практики, не задаваясь обыкновенно вопросами: какъ и какъ быстро слѣдуетъ удалять развивающееся отъ образованія льда тепло? Насколько ниже 0°С. должна быть температура оболочки? Какъ быстро должно производиться перемѣшиваніе? и т. п. Между тѣмъ, ясно, что смотря по роду осуществленія отвѣтовъ на эти вопросы могутъ получиться бóльшія или меньшія отклоненія наблюденныхъ точекъ замерзанія отъ «истинныхъ», установить которыя мы какъ разъ добиваемся. Въ самомъ дѣлѣ, вдумаемся въ ходъ и условія замерзанія: ледъ образуется далеко не сразу по всей наличной массѣ воды (кристаллизація его возбуждена въ одномъ небольшомъ мѣстѣ), а если охлажденіе (отборка тепла) будетъ медленное, то пройдетъ много времени, пока наберется достаточное количество льда. Часть присутствующей воды, еще не замерзшая, можетъ принять температуру даже нѣсколько ниже 0°С., такъ какъ вода способна переохлаждаться и въ присутствіи льда, если только отборка происходящаго отъ отвердѣванія тепла достаточно быстра. Къ тому же опытъ давно показалъ, что ледъ будетъ образовываться тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше вода будетъ переохлаждена; льда наберется тѣмъ больше, въ одно и то же время, чѣмъ сильнѣе была переохлаждена вода до начала замерзанія. Слѣдовательно, если мы хотѣли

бы узнать температуру замерзанія воды, при медленномъ ея охлажденіи и при небольшой разности между ею и температурой наружной охлаждающей оболочки, то нельзя было бы поручится, что наблюденная температура замерзанія воды есть истинная точка, а не болѣе или менѣе пониженная, благодаря воздѣйствію болѣе холодной оболочки. Отсюда—первый предварительный выводъ: необходимо такъ устроиться, чтобы замерзающая вода охлаждалась, но чтобы охлаждающая ее оболочка не имѣла вмѣстѣ съ тѣмъ стремленія охладить ее ниже истиннаго нуля градусовъ.

Затѣмъ представимъ себѣ другой случай, когда вмѣсто чистой воды замораживается какой нибудь водный растворъ. Тутъ явленіе еще осложняется новымъ обстоятельствомъ, такъ какъ по мѣрѣ выдѣленія льда самый растворъ становится все крѣпче. Было бы совершенно неправильно отнести наблюденную точку замерзанія къ тому раствору, который былъ первоначально взятъ для изслѣдованія; при окончательно установившейся точкѣ замерзанія растворъ получитъ и новую концентрацію, которую требуется опредѣлить непосредственнымъ ея анализомъ. Вліяніе этого источника погрѣшностей можетъ быть выяснено на примѣрѣ, относящемся къ тому же раствору хлористаго калія (Рауль, 1899). Въ моихъ опытахъ получалось около двухъ граммовъ льда на 270 кубич. сантиметровъ воды (или раствора), которые я всегда бралъ для измѣреній. Значитъ, для раствора съ 0,875 гр. KCl на 100 гр. воды, послѣ вымерзанія двухъ граммовъ льда, остается 98 гр. воды на то же количество соли, т. е. 0,882 гр. соли на 100 гр. воды. Вычисляя отсюда «молекулярное пониженіе» $\left(\frac{C}{P}\times 75,5\right)$ получимъ его равнымъ 33,8, вмѣсто 34,2, какъ значится въ таблицѣ Рауля. Иными словами: сдѣлавъ, благодаря измѣнившейся приблизительно на 0,8% концентраціи, неправильную оцѣнку титра раствора, мы допускаемъ погрѣшность почти въ 3% въ величинѣ константы (молекулярнаго пониженія), притомъ какъ разъ на границѣ наступленія тѣхъ неправильностей «пониженія», гдѣ должна бы проявиться «электролитическая диссоціація», измѣряемая отклоненіями того же порядка. Отсюда другой предварительный выводъ: въ каждомъ опредѣленіи точки замерзанія, окончательный растворъ (оставшійся послѣ выдѣленія льда) долженъ быть анализированъ на концентрацію.

Но къ случаю изслѣдованія раствора, понятно, относится и пре-

дыдущее замѣчаніе, о дѣйствіи окружающей оболочки: необходимо и тутъ устранить источникъ погрѣшностей, нарушающій обнаруженіе истинной точки замерзанія раствора, а слѣдовательно также истиннаго «пониженія».

Изъ элементарнаго разсмотрѣнія процесса замерзанія жидкости и способа измѣренія ея «точки замерзанія» возникаетъ и требованіе пользоваться возможно чувствительнымъ приборомъ для наблюденія температуры. Въ самомъ дѣлѣ: въ болѣе разбавленныхъ растворахъ (скажемъ, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$, $^1/_{64}$, $^1/_{128}$, $^1/_{256}$ граммо-частицы на 1 литръ воды), т. е. въ тѣхъ, гдѣ уже наблюдается «электролитическая диссоціація» и гдѣ можетъ быть изслѣдованъ такъ называемый «законъ разбавленія», различія между измѣненіями температуры согласно простой пропорціональности съ разбавленіемъ (т. е. по закону Благдена) и уклоненіями отъ такого хода измѣненія точекъ замерзанія сводятся на сотыя, тысячныя и даже десятитысячныя доли одного градуса Цельзія. Между тѣмъ въ работахъ Рауля, Абегга и Вильдермана, на которыя принято ссылаться, какъ на рѣшающія весь вопросъ, изслѣдователи пользовались ртутными термометрами съ дѣйствительными дѣленіями не мельче $^1/_{200}$ градуса, гдѣ слѣдовательно тысячныя и десятитысячныя доли могли наблюдаться даже въ лучшихъ случаяхъ лишь по болѣе или менѣе гадательной оцѣнкѣ (par estimation), а вовсе не прямымъ отсчетомъ измѣряемой величины. Результатомъ употребленія ртутныхъ термометровъ явилось то обстоятельство, что такъ называемыя «случайныя перемѣщенія» (variations accidentelles) нуля этихъ градусниковъ, происходящія вслѣдствіе остаточныхъ деформацій стекла и имѣющія характеръ крайне капризный, почти не поддающійся исчисленію, не могли быть вполнѣ элиминированы, и что не былъ даже замѣченъ максимумъ нагрѣва при измѣреніи точекъ замерзанія. Меня особенно поразилъ послѣдній фактъ, о которомъ здѣсь будетъ умѣстно сказать нѣсколько словъ. Самый фактъ подмѣтилъ Понсо [1]), пользуясь весьма чувствительнымъ ртутнымъ термометромъ, но по крайней малости эффекта онъ не изслѣдовалъ его количественно; въ наблюденіяхъ моимъ приборомъ мнѣ поневолѣ пришлось обратить на него вниманіе, такъ какъ различіе между временной максимальной и окончательной точкой замерзанія оказалось довольно значительнымъ. Самое явленіе максимума состоитъ въ слѣдующемъ. Когда въ значительно переохлажденной жидкости (водѣ или растворѣ) производятъ замерзаніе,

[1]) Recherches, стр. 37.

то отъ образованія льда происходитъ нагрѣвъ и получаемое въ значительномъ количествѣ тепло развивается настолько быстро, что охлаждающая оболочка не успѣваетъ его отобрать въ достаточной степени для поддержанія окончательной, стойкой температуры замерзанія. Вся смѣсь льда и жидкости нагрѣвается выше истинной точки замерзанія. Но излишне накопившееся тепло понемногу уходитъ и температура тогда спускается до своего окончательнаго положенія. Вотъ этотъ промежуточный максимумъ принимался многими наблюдателями за истинную точку замерзанія, а другими вовсе не былъ замѣченъ: и тотъ и другой недосмотръ могутъ привести къ неправильнымъ заключеніямъ. Но недосмотръ самаго явленія есть несомнѣнный признакъ недостаточной чувствительности метода. Такое обстоятельство послужило для меня однимъ изъ главныхъ поводовъ замѣнить, въ методѣ изслѣдованія Рауля, ртутный термометръ электрическимъ, о постройкѣ и изслѣдованіи котораго мы работали съ А. П. Ситниковымъ въ 1895—1896 гг. (предварительное сообщеніе о работѣ было напечатано въ 1896 г.).

Электрическій термометръ и форма прибора Рауля, какими я пользовался въ своихъ кріоскопическихъ изслѣдованіяхъ, таковы, что за достовѣрность одной тысячной доли градуса Цельзія можно ручаться, а даже одну десятитысячную приборъ показываетъ непосредственнымъ отсчетомъ искомой температуры.

Изъ предыдущихъ замѣчаній выяснилось, во-первыхъ, что необходимо устранить стремленіе охлаждающей оболочки понизить истинную точку замерзанія. Тутъ какъ бы парадоксальное требованіе: оболочка должна охлаждать, но не понижать температуру. Такое требованіе осуществляетъ такъ называемая «температура схожденія», Convergenz-Temperatur, на которую впервые указали Нернстъ и Абеггъ (въ 1894 году), хотя въ нѣсколько неполной и неясной формѣ. Понятіе температуры схожденія можетъ быть выяснено на слѣдующемъ простомъ примѣрѣ. Вообразимъ сосудъ съ сухимъ эфиромъ, чрезъ который продувается воздухъ съ неизмѣнной скоростью; струя воздуха заставляетъ испаряться нѣсколько эфира, отчего остальной охлаждается и получаетъ (послѣ нѣкоторыхъ колебаній) стойкую температуру. Представимъ себѣ далѣе, что въ этотъ холодной эфиръ вставленъ металлическій стаканъ, который, конечно, быстро приметъ температуру эфира. Въ этотъ металлическій стаканъ вставляется въ свою очередь другой, тонкостѣнный, стеклянный стаканъ, стѣнки котораго совершенно отдѣлены отъ металлическаго стакана небольшимъ слоемъ воздуха; во внутренній

стаканъ налита жидкость (вода или растворъ), а въ эту жидкость вставленъ измѣрительный термометръ; воздушный промежутокъ между стаканами закупоренъ сверху тонкимъ кольцомъ, непроводящимъ тепло (напримѣръ изъ эбонита). Если наружный металлическій стаканъ приметъ стойкую температуру, то внутренній (стеклянный) стаканъ и налитая въ него жидкость примутъ чрезъ нѣкоторое, болѣе или менѣе продолжительное, время также стойкую температуру, которая однако будетъ на много выше температуры эфира и наружнаго стакана; выше потому, что, благодаря нѣкоторому доступу тепла сверху въ жидкость (или по инымъ причинамъ, напримѣръ отъ тренія мѣшалки), охлажденіе испаряющимся эфиромъ внѣшняго стакана можетъ пойти дальше, чѣмъ охлажденіе внутренняго стакана, отдѣленнаго отъ наружнаго плохо проводящимъ слоемъ воздуха. Смотря по размѣрамъ прибора, толщинѣ воздушнаго слоя, быстротѣ испаренія эфира и т. п., жидкость внутренняго стакана охладится до опредѣленной температуры, на опредѣленную же величину превышающую температуру наружнаго стакана, и одинаково стойкую. Вначалѣ болѣе теплая жидкость внутри остынетъ, почти сойдется температурой съ таковой же наружнаго стакана, и остановится при «температурѣ схожденія», Convergenz-Temperatur, température de convergence. Жидкость, поставленная въ такія условія, можетъ отдавать тепло, вновь въ ней происходящее, наружу—испаряющемуся эфиру, но она не будетъ имѣть стремленія еще больше понизить свою собственную температуру. Если мы воспользуемся этимъ простымъ пріемомъ, то обезпечимъ себѣ осуществленіе мнимаго парадокса: охлаждать жидкость, вовсе не понижая ея температуры. Въ практическомъ приложеніи къ измѣренію точекъ замерзанія, пріемъ сложится такимъ образомъ: найти температуру схожденія для всевозможныхъ температуръ испаряющагося эфира (охлаждающей оболочки и наружнаго стакана), а затѣмъ установить весь охлаждающій аппаратъ такимъ ходомъ, чтобы онъ соотвѣтствовалъ той температурѣ схожденія во внутреннемъ стаканѣ, которая вмѣстѣ съ тѣмъ есть искомая точка замерзанія изслѣдуемой жидкости. Такъ, напримѣръ, если будетъ найдено, что температура испаряющагося эфира охлаждающей оболочки должна быть всегда на 0°,1С. ниже температуры схожденія [1]), то для полученія точки замерзанія воды (т. е. 0°С.) мы въ эфирѣ должны будемъ установить температуру въ—0,°1С., и т. п. При такихъ условіяхъ, точка замерзанія воды,

---

[1]) Что составляетъ нѣкоторую эмпирическую константу даннаго прибора.

помѣщенной во внутреннемъ стаканѣ прибора, не будетъ имѣть стремленія понизиться ниже 0°С. изъ-за охлаждающаго дѣйствія оболочки; эта оболочка будетъ только извлекать все излишне возникающее тепло, сохраняя установившійся status quo температурнаго равновѣсія.

II.

Прежде, чѣмъ разобраться болѣе подробно въ недостаткахъ и преимуществахъ разныхъ методовъ изслѣдованія точекъ замерзанія растворовъ, я хотѣлъ бы обратить вниманіе на важность этого вопроса, а также снять съ себя возможный упрекъ въ мелочной придирчивости къ результатамъ предшествующихъ изслѣдователей. Вопросъ состоитъ вѣдь, по существу своему, въ томъ: зависитъ ли постоянная «пониженія» отъ разбавленія одинаковымъ образомъ для всѣхъ водныхъ растворовъ солей, или она мѣняется различно для растворовъ разныхъ солей и безъ прямой аналогіи съ ходомъ явленій диссоціаціи? Тутъ приходится быть увѣреннымъ самымъ строгимъ образомъ въ тысячныхъ доляхъ градуса, въ особенности когда дѣло идетъ о растворахъ, пониженіе точки замерзанія которыхъ менѣе 0°,4С.; между тѣмъ самое явленіе замерзанія представляетъ тотъ особенный интересъ, что оно обратимо, слѣдовательно къ нему удобно приложимы всѣ термодинамическіе способы разсужденія. Вотъ почему приходится настаивать на необходимости улучшить всѣ условія опредѣленія искомой величины, чтобы ни одно изъ нихъ не могло затемнить желаемый результатъ. Такъ, напримѣръ, можно электрическимъ термометромъ измѣрить и милліонную долю одного градуса; но что толку будетъ въ такомъ измѣреніи, если одновременно будутъ допущены гораздо бо́льшія погрѣшности изъ-за дѣйствія окружающей среды или недостаточно полнаго знанія концентраціи?

Наиболѣе удачная постановка опытнаго изслѣдованія этого вопроса принадлежитъ, внѣ всякаго сомнѣнія, Раулю; помимо всего ряда превосходныхъ работъ, въ которыхъ онъ изслѣдовалъ отдѣльныя стороны вопроса, я имѣю здѣсь въ виду его классическую работу 1899 года [1]). Описанный тамъ приборъ взятъ мной за образецъ и я его теперь опишу, указывая по пути тѣ измѣненія, которыя я счелъ необходимымъ ввести въ самый приборъ и въ способъ имъ пользоваться.

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique, Février, *1899*.

Охлаждающей средой берется эфиръ испаряемый при помощи продуванія воздуха. Сухой эфиръ налитъ (у меня въ количествѣ 5—6 литровъ) въ большой стеклянный сосудъ (у меня въ толсто-стѣнную цилиндрическую банку), на который намастичена гипсомъ, намоченнымъ воднымъ растворомъ желатина, мѣдная крышка. Отдѣльными опытами я убѣдился, что такое «гипсованіе» на желатинѣ совершенно герметично закупориваетъ отъ паровъ эфира; эта замазка имѣетъ еще то преимущество, что ее можетъ всякій приготовить болѣе или менѣе быстро застывающей, смотря по количеству взятаго желатина, а это имѣетъ значеніе при сборкѣ прибора. Въ мѣдной крышкѣ «охладителя» продѣлано нѣсколько отверстій: 1) черезъ одно проходитъ мѣдная же трубка, доходящая до самаго дна банки, загнутая тамъ подъ прямымъ угломъ, впаянная въ крышку и переходящая у дна въ горизонтальное кольцо съ рядомъ мелкихъ отверстій, для вдуванія воздуха въ эфиръ; кольцо имѣетъ діаметръ почти одинаковый съ банкой; 2) второе отверстіе для прохода короткой и толстой стеклянной трубки (также вмастиченной въ крышку), чрезъ которую производится соединеніе (каучукомъ) съ отводомъ для эфира, улетучивающагося наружу; 3) третье, большое, въ которое впаянъ большой цилиндрическій нейзильберный стаканъ съ плоскимъ дномъ; стѣнки стакана непосредственно омываются эфиромъ и чрезъ нихъ производится извлеченіе тепла изъ замораживаемой жидкости; этотъ стаканъ у меня гораздо большихъ [1]) размѣровъ, чѣмъ у Рауля (около 21 сантиметра высоты, 7 сант. внутренняго діаметра, т. е. около 800 куб. сант. емкости); и наконецъ 4) четвертое отверстіе для введенія чувствительнаго ртутнаго термометра, дѣленнаго на сотыя градуса, измѣряющаго температуру эфира, со строго провѣреннымъ положеніемъ нуля.

Металлическій стаканъ (я его буду называть «наружнымъ») впаянъ собственно не прямо въ крышку банки, а въ мѣдную оправу (припаянную къ крышкѣ), имѣющую загнутый внутрь нижній край; такимъ образомъ стаканъ своимъ верхнимъ раструбомъ виситъ на этомъ краѣ оправы, а этотъ верхній край опущенъ (сантиметра на 1,5) ниже уровня крышки; послѣ приданія стакану правильнаго вертикальнаго направленія, наводится сверху замазка (все изъ той же массы), вполнѣ закрывающая раструбъ стакана, которая застываетъ и подъ конецъ стачивается горизонтально, держитъ нейзильберный стаканъ въ неподвижномъ положеніи и окончательно закупориваетъ

---

[1]) По причинамъ, которыя выяснятся изъ дальнѣйшаго описанія прибора.

пространство, налитое эфиромъ. Вся эта банка, съ крышкой, приводящей и отводящей трубкой дутья и «наружнымъ» стаканомъ, составляютъ систему «охладителя», существенно немного отличающагося отъ раулевскаго.

Въ замазкѣ наружнаго стакана вытачивается еще круговой каналъ, въ который можетъ плотно входить круговой же выступъ довольно плотнаго эбонитоваго кольца; это кольцо служитъ затворомъ того цилиндрическаго пространства, которое образуется между этимъ «наружнымъ» стаканомъ и другимъ, «внутреннимъ», изъ возможно тонкаго стекла, который является уже пріемникомъ замораживаемой жидкости. Этотъ внутренній стаканъ выбирается такой формы и размѣровъ, чтобы цилиндрическое пространство между стаканами (воздушное) было какъ разъ достаточно для желаемаго замедленія перехода тепла между испытуемой жидкостью и испаряющимся эфиромъ. У меня внутренній стаканъ имѣетъ вмѣстимость около 560—570 кубич. сантиметровъ, при высотѣ въ 20 сантиметровъ (около), такъ что слой промежуточнаго воздуха остается на днѣ и у стѣнокъ приблизительно въ 1,5 миллиметра толщиною. Этотъ слой воздуха, играющій роль тепловой подушки, закупоренъ сверху еще плотнѣе слоемъ ворсистаго сукна, наклееннаго полоской на нижней поверхности съемнаго эбонитоваго кольца, о которомъ я уже упомянулъ и которое сточено, на внутреннемъ своемъ краѣ, по формѣ внутренняго стекляннаго стакана. Этотъ «внутренній» стаканъ вставляется въ эбонитовое кольцо и плотно въ немъ виситъ, причемъ для лучшей закупорки подъ верхній раструбъ его надѣта круглая резиновая прокладка, такъ же какъ и вышеупомянутое сукно служащая для замыканія слоя воздуха, запертаго такимъ образомъ между двумя стаканами; стѣнки и дно того и другого стакана не должны нигдѣ другъ друга касаться, такъ что теплопроводность между ними сводится главнымъ образомъ къ теплопроводности ихъ раздѣляющаго воздушнаго слоя. Все то же эбонитовое кольцо служитъ одновременно поддержкой при введеніи въ замораживаемую жидкость электрическаго термометра и мѣшалки, и крышки для окончательнаго затвора внутренняго стакана, чѣмъ достигаютъ полнаго отдѣленія содержимаго стакана отъ комнатной атмосферы. У Рауля ртутный термометръ и привязанная къ нему платиновая мѣшалка вводятся во внутренній стаканъ (éprouvette cryoscopique) такимъ образомъ: вѣтвь термометра слегка зажимается (à frottement) въ центральное отверстіе верхней пробки стакана, продольно разрѣзанной на двѣ половины и закрѣпленной каучуковой

оправой около раструба; верхушка самого же термометра закрѣпляется въ центръ зубчатаго колеса, приводящаго (водянымъ двигателемъ) градусникъ съ мѣшалкой во вращательное движеніе. Все это устройство, на мой взглядъ, окончательно неправильно и было мной замѣнено инымъ, въ виду слѣдующихъ соображеній: 1) Отсчитывать температуру на ртутномъ термометрѣ (хотя бы въ зрительную трубу) во время его вращенія по 5 оборотовъ въ секунду, какъ это дѣлалъ Рауль, я считаю пріемомъ нежелательнымъ, какъ по гадательности наблюденія и отсчета, такъ и благодаря вертикальнымъ качаніямъ верхняго уровня ртутной нити термометра; вращеніе вокругъ оси непремѣнно сопровождается толчками, изъ-за которыхъ положеніе этого уровня не можетъ придти въ покой. Дѣлать же краткую остановку вращенія (а слѣдовательно и перемѣшиванія жидкости) для отсчета температуры невозможно потому, что тогда сразу наступаютъ новыя условія теплового равновѣсія, въ чемъ самъ Рауль видѣлъ главный недостатокъ метода Понсо [1]). Изъ текста Рауля не вполнѣ выясняется его собственный пріемъ отсчета, т. е. дѣлалъ ли онъ самъ остановку вращенія, или нѣтъ.

2) Врядъ ли можно отдѣлаться, въ приборѣ Рауля, отъ воздушныхъ токовъ мимо вращающагося термометра въ томъ мѣстѣ, гдѣ вѣтвь термометра проходитъ (à frottement) чрезъ отверстіе пробки; такіе токи могутъ легко вліять на подъемъ точки замерзанія, притомъ тѣмъ больше, чѣмъ меньше будетъ наблюдаемое «пониженіе», такъ какъ погрѣшность тогда ложится на меньшую величину пониженія.

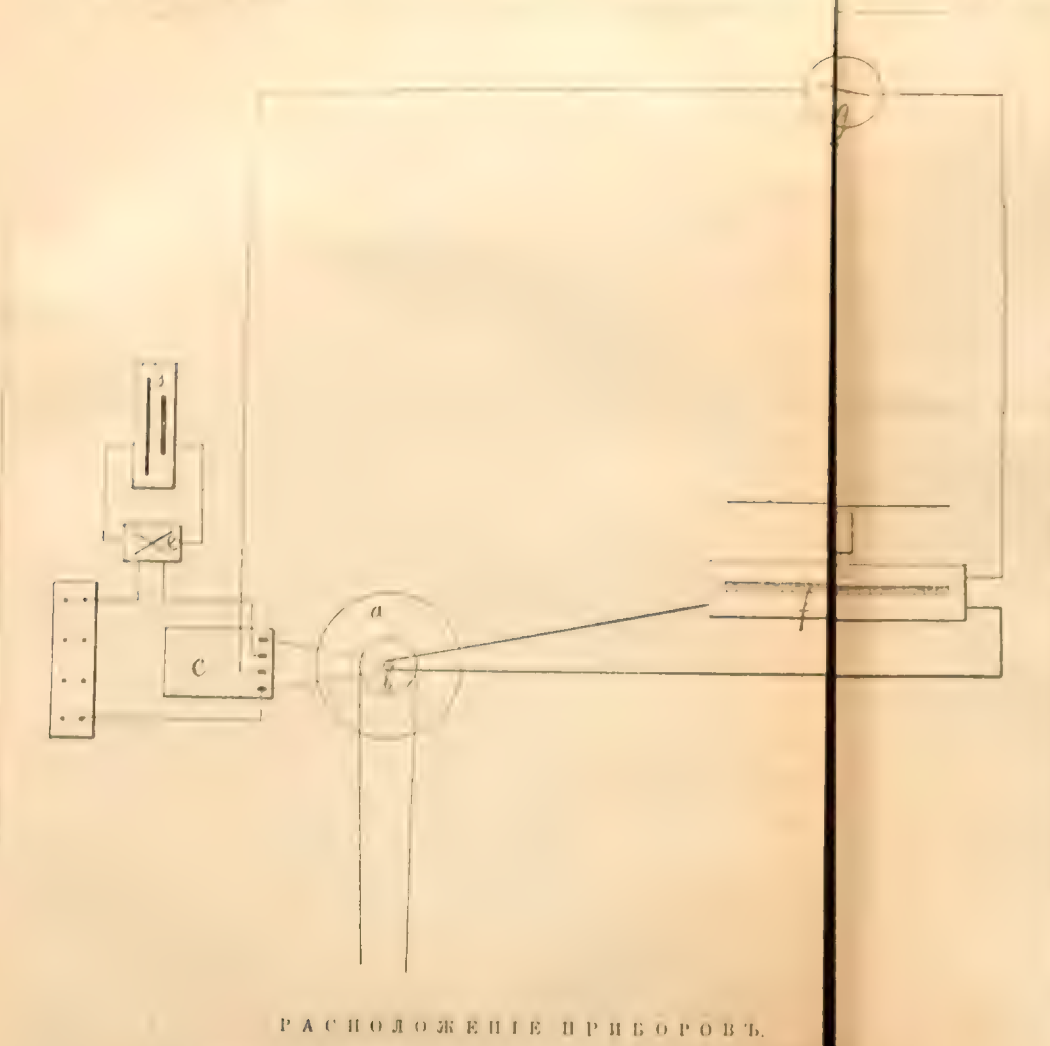
Во избѣжаніе этихъ неудобствъ, въ моемъ приборѣ дѣло устроено слѣдующимъ образомъ.

Внутренній стаканъ съ его крышкой, мѣшалка, шкивъ, приводящій ее въ движеніе (передачей отъ электромотора), электрическій термометръ, наконецъ горизонтальные стержни съ муфтами для надѣванія на боковые вертикальные столбы,—всѣ эти части прибора скрѣплены въ одну систему, которая можетъ цѣликомъ вставляться въ охладитель. Самъ охладитель (окутанный своими войлочными оболочками, о которыхъ скажу ниже) ставится предварительно на кусокъ мраморной доски съ тремя вертикальными крѣпкими мѣдными колоннами, расположенными въ вершинахъ треугольника; по двумъ колоннамъ ходятъ вышеупомянутыя муфты поперечныхъ стержней, несущихъ всю систему, такъ что по нимъ вся система

---

[1]) Raoult, Annales Chim. et Phys. *1899*, Févr., стр. 220.

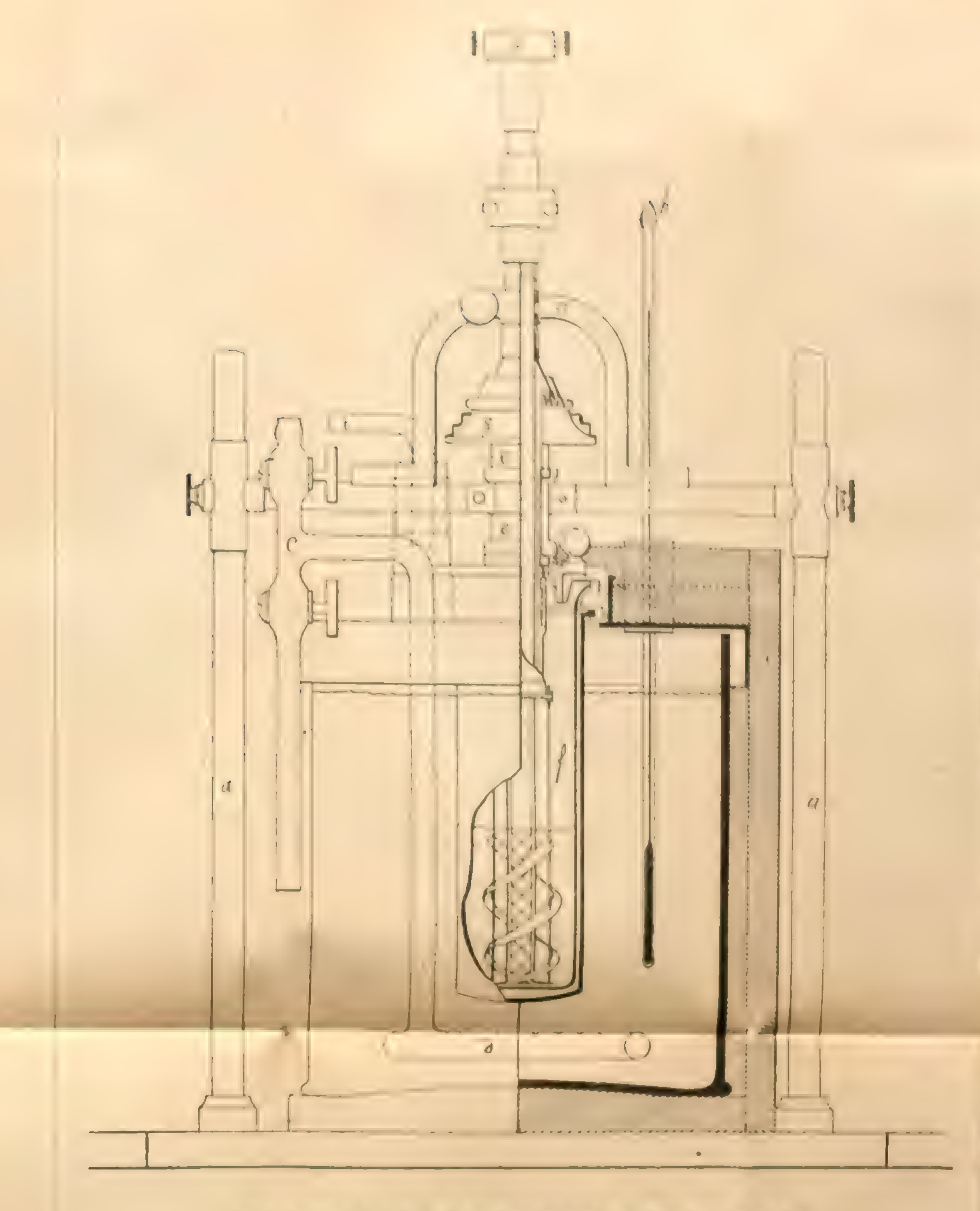
Табл. I.



РАСПОЛОЖЕНІЕ ПРИБОРОВЪ.

a) охлаждающій аппаратъ,
b) шкивъ, въ средину котораго вставленъ пирометръ,
c) ящикъ витстонова моста, соединенный проводами съ пирометромъ, компенсаціоннымъ проводомъ, гальванометромъ и батареей.
d) батарея аккумуляторъ,
e) коммутаторъ,
f) уравнитель со шкалой и зрительной трубой, соединенный съ компенсаціоннымъ проводомъ, пирометромъ и гальванометромъ,
g) гальванометръ.

Къ статьѣ П. К. Хрущова.



ВЕРТИКАЛЬНЫЙ РАЗРѢЗЪ ОХЛАДИТЕЛЯ

a) мѣдныя колонны на мраморной доскѣ,
b) головка пирометра,
c) мѣдная трубка для вдуванія воздуха въ эфиръ
d) нижній загибъ предыдущей трубки, съ рядомъ дырокъ для выхода воздуха въ эфиръ.
e) велосипедное сочлененіе, зажатое въ поперечный стержень съ муфтами, скользящими по колоннамъ.
f) внутренній стаканъ съ мѣшалкой и пирометромъ, окруженный наружнымъ металлическимъ) стаканомъ.
g) шкивъ, надъ которымъ расположена воронка и ртутный затворъ,
h) ртутный термометръ, опущенный въ эфиръ охладителя,
i) отводная трубка для продуваемаго воздуха.

Къ статьѣ П. К. Хрущова.

можетъ опускаться въ охладитель и становиться правильно на свое мѣсто; по третьей же колоннѣ ходитъ горизонтальный стержень, въ конечный зажимъ котораго завинченъ электрическій термометръ. Эти колонны и могущіе по нимъ скользить стержни служатъ какъ бы главной внѣшней опорой всей совокупной системы, которую мы теперь разсмотримъ по частямъ.

a) Внутренній стаканъ съ его крышкой: на внѣшней поверхности вышеупомянутаго эбонитоваго кольца, которое вкладывается въ верхній раструбъ металлическаго (внѣшняго) стакана, сдѣлана винтовая нарѣзка, позволяющая навинчивать на него крышку (также эбонитовую) моего «внутренняго» (стекляннаго) стакана, стѣнки котораго вездѣ на одинъ съ половиной миллиметръ отстоятъ отъ внѣшняго. Съ этой крышкой соединены мѣшалка и электрическій термометръ, но такимъ образомъ, что во время измѣреній содержимое стакана изолировано, не сообщаясь съ атмосферой комнаты, не препятствуя однако движеніямъ мѣшалки и центральному введенію въ изслѣдуемую жидкость электрическаго термометра, подвѣшеннаго совершенно самостоятельно, т. е. независимо отъ мѣшалки и органовъ, приводящихъ ее во вращеніе. Эбонитовое кольцо и крышка расположены такъ, что при свинчиваніи они плотно зажимаютъ верхній край стекляннаго стакана.

b) Мѣшалка расположена подъ нижней поверхностью эбонитовой крышки и виситъ подъ ней внизъ на платиновыхъ прутьяхъ, которые вдѣты въ конецъ мѣдной (довольно длинной) цилиндрической оправы, свинченной съ полымъ цилиндромъ, того же діаметра, изъ эбонита. На эбонитовую часть цилиндра (служа его продолженіемъ) надѣлана еще другая мѣдная оправа, выступающая наружу изъ охладителя; надъ ней «велосипедное сочлененіе» и, наконецъ, деревянный, горизонтальный шкивъ для передачи мѣшалкѣ вращательнаго движенія отъ мотора. Сама мѣшалка сдѣлана изъ не толстыхъ платиновыхъ полосокъ, закрученныхъ спиралями, на подобіе извѣстной геликоидальной мѣшалки Бертло; этимъ обезпечивается очень полное перемѣшиваніе даже при небольшомъ числѣ оборотовъ въ секунду (1,9 у меня, во всѣхъ опытахъ), при равномѣрности движенія и весьма маломъ нагрѣваніи изслѣдуемой жидкости путемъ тренія.

c) Велосипедное сочлененіе и шкивъ, о которыхъ я только что упоминалъ, составляютъ самую верхнюю часть системы. Такое сочлененіе, употребляемое въ велосипедныхъ колесахъ для уменьшенія тренія, сводится въ моемъ приборѣ къ двумъ круговымъ и гори-

зонтальнымъ рядамъ стальныхъ шариковъ, [1]) катающихся по каналамъ, расположеннымъ вертикально другъ надъ другомъ, вокругъ оси вращенія; сверхъ этого сочлененія и на немъ покоится шкивъ. Нижняя же часть оправы, непосредственно подъ велосипеднымъ сочлененіемъ, обхвачена мѣднымъ же кольцевымъ зажимомъ, отъ котораго идутъ два крѣпкихъ мѣдныхъ стержня съ муфтами для надѣванія всей этой системы на двѣ раньше указанныя мѣдныя колонны. Мѣдная оправа той своей частью, которая непосредственно подъ велосипеднымъ сочлененіемъ, туго вставлена въ центральное отверстіе эбонитовой крышки, на подобіе пробки, такъ что и чрезъ это отверстіе нѣтъ прохода для воздуха, не считая еще двухъ слоевъ толстаго войлока, накладываемыхъ надъ оправой и крышкой.

Чрезъ центральное отверстіе шкива, таковое же велосипеднаго сочлененія и чрезъ эбонитовый и мѣдный цилиндры вводится электрическій термометръ Календара и Гриффитса, около котораго конечно остается кольцеобразный проходъ, послѣднее открытое сообщеніе между комнатной атмосферой и внутренностью стекляннаго стакана.

Слѣдуетъ еще описать способъ, которымъ мнѣ удалось устроить закупорку этого кольцеобразнаго прохода, причемъ необходимо было сохранить для шкива и мѣшалки полную возможность свободно вращаться около термометра, проходящаго по вертикальной оси этого вращенія, не передавая ему никакихъ сотрясеній. Эта послѣдняя задача разрѣшена въ моемъ приборѣ устройствомъ довольно цѣлесообразнаго и простого ртутнаго затвора. На верхнюю площадку шкива намастиченъ стеклянный усѣченный конусъ (срѣзанная фильтровальная воронка) узкимъ своимъ концомъ вверхъ. Внутри его вставлена немного меньшая, также опрокинутая, воронка изъ эбонита, кончающаяся наверху, при выходѣ ея изъ обрѣзанной (стеклянной) воронки, короткимъ и широкимъ горломъ немного большаго діаметра, чѣмъ стеклянная оболочка электрическаго термометра (или «пирометра»), который можетъ свободно вставляться внутрь чрезъ это горло. На горло эбонитовой воронки надѣта коротенькая каучуковая трубочка, тѣсно обхватывающая вставляемый чрезъ нее электрическій термометръ. Наконецъ, на край центральнаго отверстія въ шкивѣ надѣлана еще эбонитовая ограда, или край (на верхней поверхности шкива и внутри эбонитовой воронки),

---

[1]) Шарики слегка смачиваются смазочной нефтью.

чрезъ которую вплотную можетъ проскальзывать стеклянная оболочка электрическаго термометра. Во внутреннее пространство, подъ стеклянную воронку, наливается немного ртути, которая не стекаетъ внутрь чрезъ центральное отверстіе шкива, благодаря самой центральной эбонитовой трубкѣ-оградѣ. Когда эбонитовая воронка подвѣшена (каучуковой трубкой) на термометрѣ, она своимъ нижнимъ (широкимъ) краемъ погружена въ ртуть и, при вращеніи шкива, образуетъ подвижной и непроницаемый затворъ, между комнатной атмосферой и полостью «внутренняго» стакана. Такимъ образомъ замораживаемая жидкость и погруженныя въ нее части прибора, т. е. вращающаяся мѣшалка и часть электрическаго термометра, изолированы отъ комнатнаго воздуха каучуковой трубочкой и налитой подъ край воронки ртутью. А благодаря сосредоточенію всего тренія, при вращеніи прибора, въ частяхъ съ велосипедными шариками и со ртутью, само вращеніе происходитъ плавно, безъ всякихъ задержекъ и толчковъ.

Мнѣ кажется, что это нѣсколько подробное описаніе частей прибора выяснится читателю еще больше при дальнѣйшемъ изложеніи хода наблюденія и сборки этихъ частей. Но сперва я еще упомяну, по порядку, о нѣкоторыхъ дополнительныхъ частяхъ «охладителя», о способѣ укрѣпленія термометра, о продуваніи воздуха чрезъ эфиръ, о двигателѣ для мѣшалки и, наконецъ, объ устройствѣ электрическаго термометра. Мнѣ приходится такимъ образомъ нѣсколько соединять описаніе приборовъ съ критическими замѣтками объ инструментахъ, которыми пользовались мои предшественники по изслѣдованію, но думаю этимъ достигнуть большей полноты изложенія, всегда довольно сухого, когда дѣло идетъ объ описаніи аппаратовъ, описаніи неизбѣжномъ, даже рядомъ съ чертежами и рисунками.

Для приданія полной стойкости электрическому термометру, послѣ введенія его въ собранный и налитый жидкостью приборъ, его закрѣпляютъ въ винтовомъ зажимѣ въ концѣ горизонтальной державы, идущей отъ третьей колонны изъ трехъ, связывающихъ весь аппаратъ. Этимъ путемъ вполнѣ гарантирована его стойкость, даже несмотря на постоянное вращеніе мѣшалки, укрѣпленной двумя остальными колоннами. Раздѣленіе укрѣпленія термометра и мѣшалки оказалось необходимымъ еще для достиженія достаточной неподвижности контактовъ, соединяющихъ электрическій термометръ съ источникомъ тока, мостомъ и гальванометромъ.

Разстояніе между тремя мѣдными колоннами разсчитано такъ, чтобы между ними помѣщался вплотную охладитель съ окутываю-

щими его войлочными рубашками. Дѣло въ томъ, что безъ такихъ рубашекъ охлажденіе испаряющимся эфиромъ недостаточно устраняетъ вліяніе окружающаго, комнатнаго, воздуха на внутренность прибора. Толстый и мягкій (сѣдельный) войлокъ обволакиваетъ у меня весь охладитель: снизу его (сверхъ кружка изъ азбестоваго картона) въ $2^1/_2$ сантиметра толщины, по боковой цилиндрической поверхности—двойной войлокъ въ 4 сантиметра толщины (всего), а сверху три слоя войлока—одинъ толстый и два болѣе тонкихъ, вполнѣ прерывающихъ доступъ воздуха къ стѣнкамъ охладителя со всѣхъ сторонъ. Безъ всѣхъ этихъ оболочекъ не удается держать температуру эфира въ охладителѣ съ желаемой малостью колебаній.

Въ эфиръ, наполняющій охладитель почти до мѣдной крышки, погруженъ хорошій ртутный термометръ, нуль котораго можетъ отчитываться сверху всѣхъ войлочныхъ покрышекъ и тщательно провѣренъ отдѣльными наблюденіями въ томъ же самомъ приборѣ, нѣсколько разъ въ теченіе изслѣдованія. Длина этого термометра и дѣленія на немъ позволяютъ вставлять его и внутрь, въ замерзающую воду, и опредѣлять положеніе его нуля отсчетомъ снаружи и сверху шкива, подобно какъ и электрическаго, на это время вынутаго.

Все чрезъ ту же мѣдную крышку охладителя вводится для продуванія воздухъ, такимъ же образомъ, какъ и въ приборѣ Рауля; въ крышкѣ есть также отверстіе для отвода воздуха, который у меня всегда продувался, а не просасывался водянымъ насосомъ, какъ то дѣлалось у Рауля. Передъ вступленіемъ въ эфиръ, воздухъ просушивался сѣрной кислотой и прогонялся чрезъ высокій слой сухого, крупнаго бисера, для задержанія брызгъ кислоты. Самое дутье получалось вполнѣ равномѣрнымъ путемъ слѣдующаго простого приспособленія. Въ другомъ помѣщеніи моей лабораторіи, подъ главнымъ водянымъ бакомъ, ставилось два 40-литровыхъ (кислотныхъ) баллона, изъ которыхъ воздухъ вытѣснялся тонкой струей воды, вступавшей чрезъ трубки, изъ бака, и втекавшей по трубкѣ до дна баллоновъ. Оба баллона были соединены съ бакомъ чрезъ длинный стеклянный сифонъ и винтовой вентильный кранъ съ широкой круглой головкой винта, снабженной дѣленіями и указателемъ; за винтовымъ краномъ вода могла протекать чрезъ вилообразный распредѣлитель, то въ одинъ, то въ другой баллонъ, открытіемъ простыхъ крановъ въ одномъ или другомъ колѣнѣ распредѣлителя. Между собой баллоны сообщались (чрезъ каучуковыя ихъ

запирающія пробки) тройниковымъ краномъ, изъ третьяго отверстія котораго воздухъ изъ баллоновъ шелъ по длинному свинцовому проводу въ сушило и охладитель. Такимъ образомъ получалось крайне равномѣрное дутье изъ баллоновъ (поочередно, поворотомъ тройника и крановъ у распредѣлителя), которое можно было чрезвычайно тонко регулировать головчатымъ краномъ распредѣлителя. Очень могу совѣтовать пользоваться такимъ приспособленіемъ для регулированія и поддержки стойкой температуры: легко можно этимъ путемъ поддерживать въ эфирѣ охладителя температуру съ отклоненіями въ каждую сторону не болѣе одной сотой градуса Цельсія, въ теченіе двухъ часовъ. Требуется для этого небольшой навыкъ и нѣкоторое вниманіе къ термометру.

Многократно уже упомянутый шкивъ надъ мѣшалкой приводился въ движеніе длиннымъ приводомъ (резиновымъ шнуромъ) отъ небольшого электрическаго мотора, типа М. Депре, питаемаго батареей изъ 2—3 большихъ элементовъ Бунзена; при моторѣ былъ устроенъ простой реостатъ изъ стальной проволоки, для окончательнаго регулированія скорости мѣшалки. Двигатель былъ отнесенъ въ дальнее помѣщеніе лабораторіи, такъ какъ иначе его вліяніе на измѣрительный гальванометръ электрическаго термометра сказывалось очень замѣтно.

Самый охладитель и витстоновъ мостъ электрическаго термометра помѣщались въ одной комнатѣ съ остальными измѣрительными приборами, но только въ отдѣльномъ застекленномъ шкапѣ, для еще большаго изолированія ихъ отъ наружныхъ вліяній. Въ шкапъ были проведены чрезъ тонкія отверстія: свинцовая трубка для дутья и резиновые проводы отъ двигателя. Ртутный термометръ эфира можно было отсчитывать, а также провѣрять скорость мѣшалки, не открывая стеклянной дверки шкапа.

Въ качествѣ совершенно отдѣльной системы приборовъ, т. е. могущей служить и для другихъ случаевъ измѣренія температуры, я теперь опишу электрическій термометръ, со своимъ витстоновымъ мостомъ, уравнителемъ, гальванометромъ и проводомъ. А. П. Ситниковъ и я уже описывали всю установку, какъ она сложилась въ моей лабораторіи [1]; здѣсь я повторю лишь самое главное и прибавлю нѣсколько словъ объ измѣненіяхъ, какія пришлось сдѣлать съ тѣхъ поръ въ приборахъ, согласно указаніямъ практики.

---

[1]) Труды Общества Физико-Химическихъ Наукъ при Харьк. Унив., 24, *1897*.

Извѣстно, что электрическій термометръ (или «пирометръ») Каллендара и Гриффитса сводится къ намотанному куску проволоки изъ чистой платины, сопротивленіе котораго при данной температурѣ приходится измѣрять. Для наблюденія измѣненій электропроводности платиновой намотки, происходящихъ вмѣстѣ съ измѣненіями температуры жидкости, въ которую пирометръ погруженъ, самый электрическій термометръ (въ тѣсномъ смыслѣ слова, или «пирометръ») помѣщается въ положеніе четвертаго плеча особаго витстонова моста, три остальныя плеча котораго расположены вмѣстѣ въ небольшомъ ящикѣ, налитомъ нефтью возможно постоянной температуры. Между третьимъ и четвертымъ плечами моста вставленъ (внѣ ящика съ нефтью) «уравнитель», на которомъ можно перемѣщать подвижной контактъ и окончательно установить распредѣленіе сопротивленій въ этихъ плечахъ. Первое и второе плечи моста дѣлаются совершенно равныхъ между собою сопротивленій, слѣдовательно отношеніе ихъ сопротивленій (оставаясь при одной и той же температурѣ) всегда равно единицѣ; отсюда понятно, что балансъ въ мостѣ (т. е. отсутствіе отклоненія въ весьма чувствительномъ гальванометрѣ, вводимомъ въ мостъ при достиженіи равновѣснаго распредѣленія проводности) получится въ тотъ моментъ, когда сопротивленіе третьяго и четвертаго плеча будутъ уравнены передвиженіемъ контакта. Допустимъ, что мы нашли два такихъ положенія равновѣсія (нулевого отклоненія гальванометра): одно при точкѣ замерзанія чистаго растворителя (воды), а другое для точки замерзанія раствора опредѣленной концентраціи; ясно, что пониженіе точки замерзанія растворителя отъ растворенной въ немъ соли будетъ выражаться разстояніемъ между двумя такими положеніями равновѣсія на соотвѣтственной шкалѣ. Измѣреніе «пониженія» точки замерзанія сведется къ тщательному измѣренію линейной величины (разстоянія между двумя точками шкалы). Значитъ, отысканіе «пониженія» является задачей болѣе простой, чѣмъ измѣреніе отдѣльныхъ сопротивленій, соотвѣтствующихъ точекъ замерзанія, при постоянствѣ условій измѣренія, такъ какъ въ этомъ случаѣ (благодаря пользованію электрическимъ термометромъ) исчезаетъ необходимость разнаго рода поправокъ, напр. отъ измѣнившейся проводимости третьяго плеча моста, отъ измѣнившагося давленія атмосферы и т. п. Точки замерзанія раствора и растворителя наблюдаются непосредственно одна за другой, причемъ главныя условія измѣренія не успѣваютъ стать различными, сохраняются, и нѣтъ повода вводить поправки.

Одинъ изъ источниковъ погрѣшностей ртутнаго термометра совершенно отсутствуетъ при измѣреніи электрическомъ: такъ называемая «поправка на вѣтвь» (correction de la tige) [1]) устранена добавкой въ «пирометрѣ» «компенсаціоннаго» провода (Compensator). Главной массѣ ртути въ «камерѣ» (или шарикѣ) ртутнаго термометра соотвѣтствуетъ въ электрическомъ слюдяной крестъ съ намоткой изъ тонкой платиновой проволоки, которые всегда и вполнѣ погружены въ жидкость; «вѣтвь» ртутнаго термометра тутъ замѣняютъ четыре параллельныя болѣе толстыя платиновыя проволоки, изъ которыхъ двѣ служатъ продолженіемъ и проводами отъ тонкой намотки и введены въ составъ четвертаго плеча, а двѣ другія (компенсаторъ) соединены въ одну петлей, у самой поверхности жидкости, и введены въ третье плечо моста. Будучи совершенно равнаго сопротивленія, но сообщены съ разными плечами, эти двѣ пары платиновыхъ проволокъ—проводовъ совершенно одинаково измѣняютъ сопротивленіе двухъ разныхъ плечей моста, подвергаясь всегда одинаковому нагрѣву; отношеніе между сопротивленіями двухъ плечей остается (отъ этой причины) неизмѣннымъ, подобно длинѣ компенсаціоннаго маятника, въ итогѣ не измѣняющейся при нагрѣваніи или охлажденіи стержней.

1-ое, 2-ое и 3-ье плечи витстонова моста сдѣланы у меня по системѣ Берстолла (Berstall, Philosoph. Mag. *1896*), т. е. изъ голой (неизолированной) манганиновой проволоки, намотанной на четыре слюдяныхъ гребешка (изолятора), вдѣланныхъ въ свою очередь въ мѣдную оправу (вродѣ крестообразной клѣтки, или остова). Эти манганиновыя катушки прогрѣты предварительно до 130° С. въ теченіе нѣсколькихъ часовъ въ воздушной банѣ, для уничтоженія «послѣдѣйственныхъ» деформацій, и погружены въ особенно чистое нефтяное масло (уд. вѣса около 0,8), непроводящее тока, налитое въ цинковый ящикъ съ эбонитовой крышкой, на которой онѣ укрѣплены и висятъ въ маслѣ. Этотъ небольшой ящикъ съ тремя катушками, ручной мѣшалкой и термометромъ, показывающимъ температуру масла, представляетъ собою одну часть витстонова моста, часть почти неизмѣнной [2]) температуры внутри того стекляннаго шкапа, въ которомъ онъ помѣщенъ рядомъ съ охладителемъ, на отдѣльной высокой стойкѣ. Остальныя плечи этого моста

[1]) Или поправка «на выставку», exposure correction.

[2]) Почти не измѣняющейся между двумя послѣдовательными наблюденіями.

составляются изъ слѣдующихъ частей: пирометра съ компенсаторомъ, проводовъ къ «уравнителю», и самого уравнителя, расположеннаго въ той же комнатѣ лабораторіи, какъ и шкапъ съ охладителемъ, но на нѣкоторомъ отъ него разстояніи и какъ разъ напротивъ гальванометра.

Добавлю тутъ же, что всѣ три катушки — плечи витстонова моста и намотанная на слюдяной крестъ пирометра тонкая платиновая проволока (замѣняющія «камеру» ртутнаго термометра) — имѣли по пятидесяти омовъ сопротивленія каждая. «Пирометръ» былъ сдѣланъ по моему спеціальному заказу въ Кембриджѣ (Cambridge Scientific Instrument Company), но съ нѣкоторыми видоизмѣненіями того первоначальнаго его типа, который указали изобрѣтатели инструмента, Каллендаръ и Гриффитсъ. Первоначальный типъ пирометра не былъ предназначенъ для такихъ тщательныхъ и тонкихъ измѣреній температуры, какія были мною задуманы, а потому пришлось въ нѣкоторыхъ направленіяхъ улучшить его постройку. Во-первыхъ, была измѣнена г о л о в к а пирометра, на которой укрѣплены: всѣ его платиновые проводы, мѣдная гильза для вмастиченія стеклянной трубки—оболочки пирометра—и кнопки для привинчиванія остальныхъ проводовъ; эта головка сдѣлана въ моемъ инструментѣ, изъ толстой эбонитовой пластинки, которую я покрываю еще спеціальнымъ лакомъ [1]), вполнѣ уничтожающимъ всякую поверхностную проводность по эбониту, между концами проводовъ. Стеклянная оболочка пирометра сдѣлана изъ двухъ кусковъ одной и той же тонкостѣнной трубки: одного большого, съ плоскимъ запаяннымъ дномъ, и другого меньшаго, открытаго съ обоихъ концовъ, въ который впаянъ, съ боку, стеклянный шлифованный кранъ для соединенія съ сушиломъ. Сначала вся металлическая часть пирометра продѣвается чрезъ трубочку съ краномъ и примастичивается къ ея верхнему краю; затѣмъ надѣвается большая трубка, вплоть до запаяннаго ея дна и обѣ трубки плотно соединяются каучукомъ;

---

[1]) Лакъ этотъ дѣлается раствореніемъ параффина въ бензолѣ на водяной банѣ; такой насыщенный растворъ намазывается кистью; высохнувъ, онъ производитъ превосходную изолировку. Этимъ же лакомъ я покрывалъ нѣсколько разъ и густымъ слоемъ поверхность «уравнителя», описаннаго ниже, и только такимъ путемъ добился, послѣ ряда неудачъ, совершенно стойкаго нуля при наблюденіи равновѣсія. Гриффитсъ указываетъ въ своей статьѣ на подобное же затрудненіе, затормазившее его работу, пока онъ не наткнулся на какой то особый сортъ бѣлаго мрамора, изъ котораго онъ дѣлаетъ доски для своихъ уравнителей, поступающихъ въ продажу. Какой это мраморъ—этого Гриффитсъ не сообщаетъ.

тогда присоединяется сушило — (чрезъ стеклянный кранъ), чѣмъ чрезъ нѣсколько часовъ удаляются послѣдніе слѣды влажности изъ внутренности пирометра. Высушку пирометра производилъ раньше меня Шаппюи и описалъ свой приборъ въ «Travaux du Bureau International des Poids et Mesures» (*1900*, стр. 19, въ работѣ съ Гаркеромъ), но приспособленіе въ моемъ приборѣ проще и удобнѣе на практикѣ. Высушка внутренности пирометра содѣйствуетъ быстротѣ и точности въ наступленіи окончательнаго равновѣсія въ мостѣ (увеличивается согласіе между отдѣльными наблюденіями и выигрывается время).

Выше я упомянулъ о выравниваніи сопротивленія перваго и второго плеча: эта операція производилась А. П. Ситниковымъ и мной лично, такъ какъ требовалось выравниваніе до одной стотысячной доли ома именно тѣхъ двухъ катушекъ, которыя были приготовлены спеціально для даннаго пирометра [1]). Обѣ катушки соединяются сперва подвижнымъ кускомъ совсѣмъ короткой проволочки въ зажимѣ, которая перемѣщается въ ту или другую сторону зажима до полученія желаемаго равенства ихъ сопротивленій, а затѣмъ запаивается наглухо; все это, конечно, до погруженія катушекъ въ нефть. Такое выравниваніе требуетъ не мало времени и терпѣнія, но дѣлается для даннаго прибора разъ навсегда.

Отъ компенсатора и пирометра идетъ по одному проводу къ каждому изъ концовъ «измѣрительной» проволоки уравнителя. Эти два провода выбраны такихъ размѣровъ, чтобы ихъ совокупное сопротивленіе (и подавно его измѣненіе съ температурой) было бы меньше допустимой погрѣшности наблюденія (толстые проводы сдѣланы изъ манганиноваго прута).

Теперь опишу устройство уравнителя, въ которомъ производится главное измѣреніе. Этотъ приборъ у меня нѣсколько иначе устроенъ, чѣмъ у Гриффитса [2]), но въ принципѣ ему вполнѣ подобенъ.

Уравнитель состоитъ изъ толстой чугунной доски [3]), на верхней поверхности которой, и вдоль ея, выстругано два строго параллельныхъ рельса; параллельно же этимъ рельсамъ натянуто два от-

---

[1]) Эти катушки, ящикъ для нихъ, мѣшалка и уравнитель сдѣланы превосходно харьковскимъ механикомъ И. Я. Огнянниковымъ, которому я считаю долгомъ принесть мою искреннюю благодарность за тщательное выполненіе задачи.

[2]) Nature, Nov. 14, *1895*.

[3]) Длиною около полъ-метра, шириною около 10 сантиметровъ.

рѣзка одной и той же платиново-серебряной (32 ч. Pt на 67 ч. Ag) проволоки [1]), длиной по 487 мм. каждый (не считаю длины замотанныхъ ихъ частей); проволоки закрѣплены и закручены въ мѣдныхъ винтовыхъ державахъ, вполнѣ изолированныхъ отъ чугуна эбонитовыми гильзами и заливкой парафиномъ. Мѣста укрѣпленія проволокъ обозначены буквами *В*, *Д*, *c*, *d* чертежа (схематическаго). Проволоки *dВ* и *cД* не касаются доски въ иныхъ мѣстахъ, какъ въ мѣстахъ укрѣпленія концовъ. Одна изъ проволокъ, *dВ* чертежа, есть «измѣрительная» проволока, т. е. сопротивленія отрѣзковъ которой служатъ мѣрой пониженія точки замерзанія растворовъ. Параллельная ей проволока *cД* соединена однимъ концомъ съ гальванометромъ, а другимъ концомъ кончается «глухо» въ мѣстахъ закрѣпленія (въ точкѣ *Д* чертежа). Контактъ, т. е.

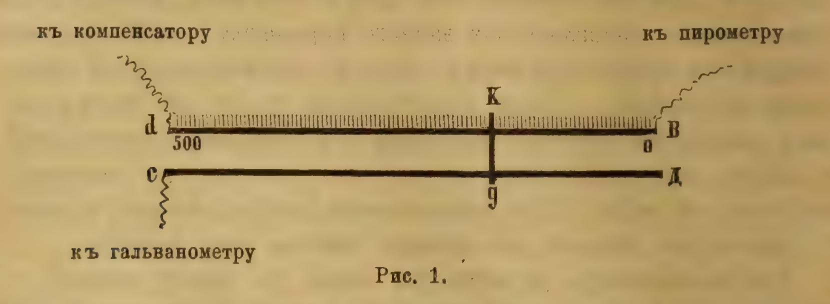


Рис. 1.

металлическое прикосновеніе между двумя проволоками (а, слѣдовательно, замыканіе цѣпи, вводящей въ мостъ гальванометръ), происходитъ опусканіемъ на нихъ и касаніемъ къ нимъ поперечной проволоки *kg* изъ того же матеріала, какъ и двѣ продольныя проволоки; благодаря этому обстоятельству, прикосновеніемъ проволокъ не возбуждается новой разности потенціаловъ касанія. Эта поперечная проволока *kg* прикрѣплена къ особаго устройства винтовой и пружинящей кнопкѣ, легкимъ поворотомъ (а не прямымъ нажимомъ) которой производится самый контактъ; въ моментъ контакта наблюдается наличность или отсутствіе отклоне-

[1]) Платино-серебряную проволоку приготовляетъ кэмбриджская Scientific Instrument Company въ превосходной формѣ; данный кусокъ проволоки предварительно калибруется на мѣстѣ, послѣ продолжительнаго вытягиванія и достиженія нѣкоторой стойкой деформаціи, и присылается уже совсѣмъ изготовленнымъ для окончательнаго калиброванія. Полученную проволоку я натягиваю на доску уравнителя, до полученія одинаковаго звука въ обоихъ отрѣзкахъ, и даю ей принять окончательное напряженіе, въ теченіе нѣсколькихъ дней. Тогда только приступаю къ окончательному калиброванію.

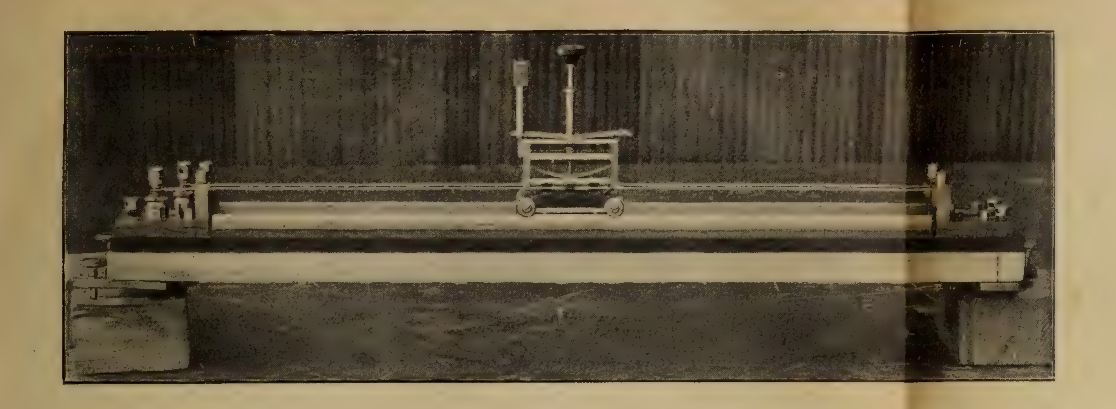


Рис. 1.

Уравнитель, вынутый изъ термостата, съ двумя натянутыми платино-серебряными проволоками и телѣжкой, несущей контактъ для введенія гальванометра (фотографія первоначальнаго прибора, гдѣ основа уравнителя была сдѣлана изъ мраморной доски, на которой была эбонитовая пластина. Въ настоящемъ приборѣ основа изъ чугунной доски съ выточенными изъ нея рельсами).

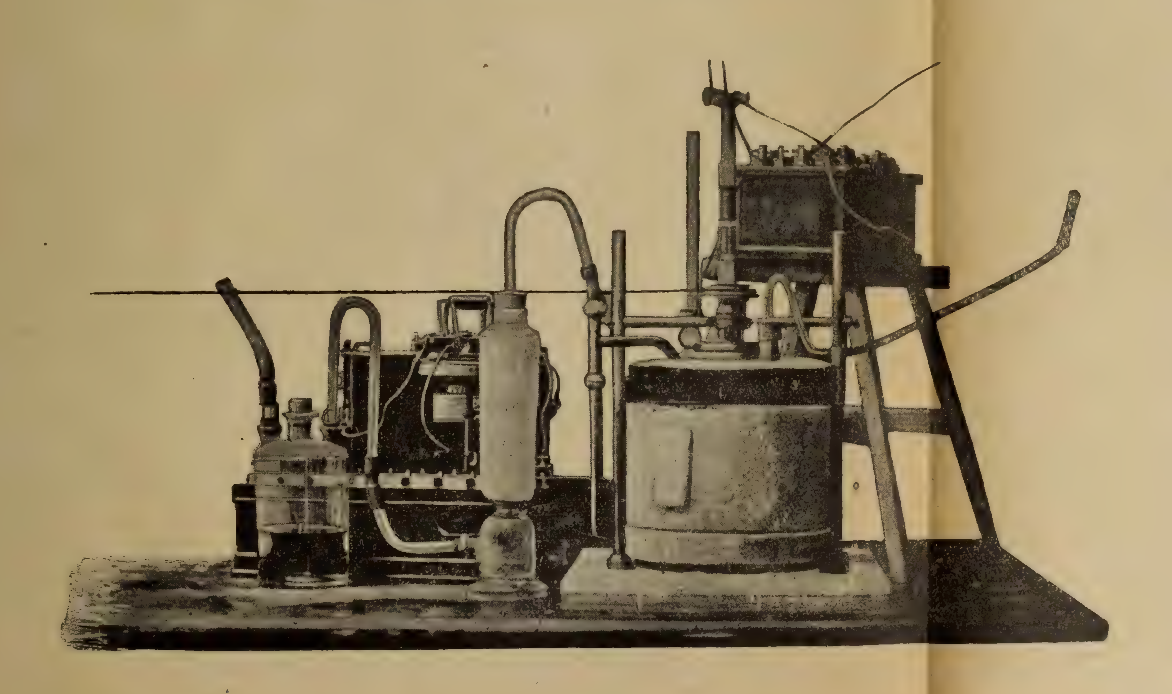


Рис. 2.

Здѣсь показаны: охладитель въ своихъ оболочкахъ, съ пирометромъ, ртутнымъ термометромъ и шкивомъ, передающимъ вращеніе отъ электромотора помощью горизонтальнаго шнура. За охладителемъ — мостъ на своей стойкѣ. Налѣво отъ охладителя видны: сушила для продуваемаго воздуха, магазинъ сопротивленія для регулированія силы тока, а за нимъ еще аккумуляторъ, надъ которымъ расположенъ полевскій коммутаторъ.

Къ статьѣ П. К. Хрущова.

нія въ гальванометрѣ. Такой контактъ несомнѣнно лучшій и чувствительнѣйшій изъ всѣхъ мнѣ извѣстныхъ. Самая кнопка съ поперечной проволокой (въ формѣ скобки, укрѣпленной на маленькой эбонитовой пластинкѣ) прикрѣплена къ небольшой телѣжкѣ, перемѣщающейся по вышеупомянутымъ рельсамъ чугунной доски (залакированной параффиномъ). Доска съ телѣжкой вставлена въ термостатъ (длинный цинковый ящикъ съ двойными стѣнками и налитой между ними водой), имѣющій (съ концовъ) боковыя дверцы, чрезъ которыя входятъ три провода: къ гальванометру, пирометру и компенсатору, а сверху котораго сдѣлана продольная щель и укрѣплена серебряная шкала [1]). Черезъ щель просовывается наружу конецъ длинной ножки для указателя: ножка идетъ отъ телѣжки, а на указателѣ сдѣлана тонкая черта, положеніе которой на шкивѣ наблюдается въ микроскопъ, какъ будетъ сейчасъ сказано; щель подбита бархатными полосками для затвора внутренности термостата, и между этими полосками скользитъ ножка указателя, перемѣщаясь вмѣстѣ съ телѣжкой. Дѣленія шкалы нарѣзаны съ особенной тщательностью [2]) съ цѣлью уменьшить тѣ поправки на отсчетъ, какія могли бы явиться отъ калиброванія шкалы и проволоки, т. е. какъ результатъ погрѣшностей въ счетѣ ц ѣ л ы х ъ миллиметровъ. Д р о б н ы я части миллиметра я отсчитываю слѣдующимъ образомъ, микрометрическимъ микроскопомъ. Когда контактъ установленъ на мѣстѣ, соотвѣтствующемъ температурному равновѣсію, ставятъ на верхнюю площадку термостата микрометренный микроскопъ (у меня инструментъ такъ называемаго кенсингтонскаго типа, купленный у Хильгера въ Лондонѣ, для измѣренія спектральныхъ фотографій) и опредѣляютъ разстояніе между чертой указателя и ближайшимъ дѣленіемъ шкалы. Винтъ этого микрометреннаго микроскопа изученъ былъ отдѣльно и, до полусотой доли миллиметра, не требуетъ калибровальной поправки, т. е. отсчитывается непосредственно съ такой точностью, вполнѣ достаточной (какъ мы увидимъ) для измѣренія температуры до 0°,0001 C.

Отысканіе положенія равновѣсія въ мостѣ есть операція довольно деликатная, въ виду огромной чувствительности того гальванометра, которымъ я пользовался; «отъ руки» его почти нѣтъ воз-

---

[1]) На чертежѣ шкала намѣчена на самой линіи dB; въ дѣйствительности она прикрѣплена не на чугунной доскѣ, а надъ проволокой dB, на верхней площадкѣ термостата.

[2]) Дѣленія нанесены на шкалу въ Кэмбриджѣ, первоклассным дѣлителемъ Scientific Instrument Company.

можности установить. Поэтому ножку съ указателемъ закрѣпляютъ винтами въ положенiи, отстоящемъ на 1—2 миллиметра отъ истиннаго, т. е. при незначительномъ отклоненiи въ гальванометрѣ, а затѣмъ доводятъ установку до окончательнаго нуля спецiальнымъ винтовымъ микрометрическимъ перемѣщенiемъ тележки; это микрометрическое перемѣщенiе не имѣетъ однако характера измѣренiя, а является лишь пособiемъ для тонкой установки въ мѣстѣ равновѣсiя [1]).

Читающiй описанiе моего прибора можетъ получить впечатлѣнiе, что всѣ эти приспособленiя, микрометренные микроскопы и проч., настолько осложняютъ прiемы наблюденiя, что отсчетъ положенiя въ зрительную трубу верхняго уровня ртутнаго столба въ обыкновенномъ термометрѣ несравненно болѣе простая и цѣлесообразная операцiя. По этому поводу я долженъ сдѣлать нѣсколько существенныхъ замѣчанiй.

Всѣ измѣренiя температуры основаны, какъ извѣстно, на слѣдующемъ соображенiи: пользуясь существованiемъ функцiональной зависимости между измѣненiями температуры и измѣненiями разныхъ другихъ свойствъ тѣлъ, измѣряютъ именно эти другiя свойства при разныхъ условiяхъ. Такъ, напримѣръ, наблюдаютъ измѣненiя объема тѣлъ и заключаютъ о температурѣ по измѣненiю объема, въ виду пропорцiональной зависимости:

$$V_t = V_0 + wt$$

гдѣ w = измѣненiю всего объема V при нагрѣванiи на одинъ градусъ. Но очевидно можно писать:

$$V_t = V_0 (1 + \frac{w}{V_0} t) = V_0 (1 + \alpha t)$$

гдѣ $\alpha = \frac{w}{V_0}$ = измѣненiю единицы объема при измѣненiи температуры на одинъ градусъ, т. е. α = коэффицiенту расширенiя.

Точно также можно разсуждать объ измѣненiи электрическаго сопротивленiя тѣлъ съ температурой и воспользоваться имъ для ея измѣненiя:

$$R_t = R_0 + rt$$

$$R_t = R_0 (1 + \frac{r}{R_0} t) = R_0 (1 + at)$$

[1]) Собственно, окончательное мѣсто равновѣсiя есть «среднее» изъ двухъ послѣдовательныхъ наблюденiй при двухъ противоположныхъ направленiяхъ тока отъ баттареи. Около аккумулятора вставленъ переключатель, перемѣняющiй направленiе тока отъ него. Послѣ всякаго «перекидыванiя» коммутатора надо ждать нѣсколько минутъ до измѣренiя, дать току придти въ норму.

гдѣ $a = \frac{r}{R_0}$ = измѣненію сопротивленія въ одинъ омъ при измѣненіи температуры на одинъ градусъ, или a = температурному коэффиціенту сопротивленія.

Откуда: $a = \frac{R_t - R_0}{R_0\, t}$, или въ предѣлѣ:

$$a = \frac{dR}{R_0\, dt}$$

или иначе

$$dR = a.R_0.dt$$

Въ моемъ пирометрѣ, имѣющемъ около 50 омовъ сопротивленія [1]) при комнатной температурѣ, dR вычисляется $dt = 0°,0001$ С.:

$$dR = 0{,}00385.\ 47{,}10.\ 0{,}0001 = 0^{\omega},000018.$$

Будемъ считать кругло: $dR = 0{,}00002$ ома $= \frac{2}{10^5}\omega$. Съ другой стороны я нашелъ, что 487 мм. платиново-серебрянной измѣрительной проволоки моего уравнителя имѣютъ сопротивленіе=0,218 ома. Слѣдовательно, сопротивленіе одного миллиметра моей платиновосеребряной проволоки = 0,00045 (круглымъ счетомъ), а сопротивленіе $^1/_{100}$ миллиметра = 0,0000045 ома. Какой же долѣ одного миллиметра проволоки уравнителя будетъ соотвѣтствовать измѣненіе температуры пирометра на 0°,0001 С. ? Очевидно $\frac{1}{22{,}5}$ мм. $(= \frac{2.10^5}{45.10^5})$, т. е. приблизительно $^4/_{100}$ одного миллиметра. Но слѣдуетъ помнить, что измѣненіе сопротивленія въ двухъ плечахъ моста, прилегающихъ къ контакту, соотвѣтствуетъ одинаковому измѣненію въ одномъ изъ этихъ плечей (но съ разными знаками) абсолютной величины вдвое меньшему, такъ какъ перемѣщеніе контакта уменьшаетъ одно плечо и настолько же увеличиваетъ другое. Значитъ при dR, въ пирометрѣ равному измѣненію на $^4/_{100}$ мм. въ уравнителѣ необходимо перемѣстить контактъ на $^1/_2$ dR, т. е. въ нашемъ случаѣ на $^2/_{100}$ миллиметра. Словомъ, измѣненіе температуры жидкости на 0°,0001 С. скажется на уравнителѣ перемѣщеніемъ контакта на $^2/_{100}$ миллиметра. Такъ будетъ при описанныхъ мною размѣрахъ пирометра и проволоки уравнителя. Но изъ разсмотрѣнія элементовъ той же задачи видно, что стоитъ взять немного иные размѣры

---

[1]) При 0°С.=47ω, 10; при 99°,5 С.=65ω,13; откуда = a+0ω,00385=коэффиціенту сопротивленія платиновой проволоки «намотки» пирометра.

проволоки для того, чтобы обойтись безъ микроскопа, сохраняя все ту же точность измѣренія. Напримѣръ, взявъ платино-серебряную проволоку въ $2^1/_2$ раза большаго поперечнаго сѣченія и той же длины, достаточно было бы измѣрять до $^1/_{10}$ мм. съ такой же точностью въ 0°,0001 С., т. е. можно бы измѣрять длину перемѣщенія по шкалѣ при помощи обыкновеннаго ноніуса. Тутъ очевидно возможно большое разнообразіе въ рѣшеніи задачи.

Другая выгода электрическаго термометра, по сравненію съ ртутнымъ, заключается въ совершенствѣ изготовленія проволоки въ современномъ производствѣ [1]). Въ кембриджской мастерской напр. платино-серебряная проволока вытягивается настолько равномѣрно и такихъ постоянныхъ поперечныхъ сѣченій, что изъ ея калибровки оказывается излишней всякая поправка на сопротивленіе одного миллиметра въ разныхъ частяхъ ея длины. Объ этомъ также стоитъ упомянуть, хотя бы нѣсколькими словами. Послѣ многихъ предварительныхъ попытокъ примѣнить разные способы калиброванія, я остановился на одновременномъ калиброваніи длины и сопротивленія проволоки уравнителя, т. е. сравнивалъ между собой длиноты разныхъ отрѣзковъ проволоки одинаковаго сопротивленія. Для этой цѣли я произвелъ нѣсколько разъ калибровку сопротивленія проволокъ по способу Стругаля и Баруса [2]) и нашелъ, что отрѣзки одинаковаго сопротивленія настолько близки между собой по своей длинѣ, что поправка, вычисленная отсюда, совпадаетъ съ погрѣшностями наблюденія, т. е. можетъ быть на дѣлѣ совершенно отброшена. Самый способъ калиброванія и его изслѣдованіе будутъ мной описаны въ отдѣльномъ приложеніи къ этой статьѣ, какъ могущіе имѣть значеніе въ лабораторной практикѣ и нигдѣ достаточно не изложенные для этой цѣли.

Изъ числа приборовъ, которыми мнѣ пришлось пользоваться въ этомъ изслѣдованіи, осталось еще упомянуть о гальванометрѣ и баттареѣ. При выборѣ гальванометра необходимо было удовлетворить два нѣсколько противорѣчивыхъ требованія: съ одной стороны пропускать чрезъ тонкую платиновую проволоку пирометра (почти 50 омовъ сопротивленія) возможно слабый токъ, чтобы не происходило замѣтнаго нагрѣванія въ замороженной жидкости даже въ теченіе продолжительнаго наблюденія, а съ другой имѣть токъ доста-

[1]) Отсюда получается и другое упрощеніе наблюденія отъ замѣны ртутнаго электрическимъ термометромъ.

[2]) Wiedem. Ann. 10, 326, *1880*.

точной силы для обнаруженія измѣненія температуры въ 0°,0001 С. отклоненіемъ того же инструмента. Я имѣю въ своемъ распоряженіи гальванометръ Карпантье, съ внутреннимъ сопротивленіемъ около 100 омовъ; онъ сдѣланъ по типу обыкновеннаго высокочувствительнаго гальванометра Кельвина, въ 4 катушки, съ 1600 оборотами каждая, но съ особенно легкой магнитной системой (она вѣситъ, вмѣстѣ съ зеркаломъ, 0,158 грамма), подвѣшенной на тонкой кварцевой нити 45 сантиметровъ длины. Отчетная труба помѣщается въ 4,75 метрахъ отъ зеркала гальванометра. [2]). Чувствительность этого гальванометра такова, что онъ даетъ отклоненія въ 1 миллиметръ шкалы при силѣ тока въ 4.10^{-10} до 4.10^{-11} ампера. Баттарея, употреблявшаяся во всѣхъ моихъ измѣреніяхъ, состояла изъ одного большого аккумулятора электродвижущей силы около двухъ вольтовъ, отъ котораго токъ проводился въ витстоновъ мостъ чрезъ дополнительное сопротивленіе (магазинъ) въ 150 омовъ. «Соединенное» сопротивленіе моста, т. е. трехъ катушекъ въ нефти и пирометра, каждая вѣтвь въ 50 омовъ, равнялось пятидесяти омамъ. Значитъ, силу тока въ цѣпи мы имѣемъ $= \frac{2}{150+50} = 1$ сантиамперъ: а такъ какъ dR мы выше нашли $= \frac{2}{10^5}\ \omega$, то получимъ:

$$dV = J\,.\,dR = \frac{1}{100}\cdot\frac{2}{10^5} = \frac{2}{10^7}\ \text{вольта},$$

т, е. такова должна быть разность потенціала, которую мы должны быть въ состояніи измѣрить въ видѣ тока на мосту (чрезъ гальванометръ), для возможности этимъ путемъ измѣрять температуру въ 0°,0001 С. А такъ какъ, при наблюденіи гальванометра, $\frac{2}{10^7}$ вольта будутъ посылать токъ чрезъ 10^2 омовъ гальванометра, то слабѣйшая сила тока, которую гальванометру пришлось бы тогда чувствовать (отклоненіемъ на 1 миллиметръ) будетъ $= \frac{\frac{4}{10^7}}{10^2} = \frac{4}{10^9}$ ампера! Но мы только что видѣли, какъ мой гальванометръ еще чувствуетъ 10^{-10} до 10^{-11} ампера; слѣдовательно, наличный инструментъ вполнѣ удовлетворяетъ требованіямъ задачи. Этотъ гальванометръ былъ собственно устроенъ для работы съ болометромъ въ спектральномъ

---

[2]) Самъ гальванометръ поставленъ у меня на трехъ эбонитовыхъ подставкахъ и на столбѣ, выведенномъ отдѣльной кирпичной кладкой отъ «матерøка». Весь гальванометрическій проводъ изолированъ на парафинѣ.

изслѣдованіи, но оказался удобнымъ и для цѣлей ностоящей работы надъ пониженіемъ точки замерзанія растворовъ. Новые способы устройства моста и уравнителя были выработаны спеціально для спектральныхъ измѣреній съ болометромъ, къ которымъ я еще надѣюсь ихъ примѣнить.

Имѣя въ виду, что токъ въ 1 сантиамперъ проходитъ чрезъ весь измѣрительный приборъ въ теченіе всего наблюденія (а не только въ самый моментъ наблюденія при замыканіи ключа съ «двойнымъ контактомъ», какъ въ наблюденіяхъ Гриффитса, да и обыкновенно въ измѣреніяхъ съ витстоновымъ мостомъ), необходимо дать себѣ отчетъ о величинѣ возможнаго при этомъ нагрѣва пирометра и самой замерзающей жидкости, благодаря развитію токомъ джаулевскаго тепла. По закону Джауля можно вычислить все тепло, которое произойдетъ въ теченіе одного часа (3600 секундъ) отъ прохожденія тока въ 1 сантиамперъ чрезъ сопротивленіе (соединенное) моста, равное 50 омамъ. Это тепло будетъ:

$$0{,}24 \cdot (0{,}01)^2 \; 50 . 3600 \doteq 4.3 \text{ граммо-калорій},$$

т. е. оно могло бы нагрѣть всю замороженную жидкость, внутренній стаканъ, мѣшалку и пирометръ приблизительно на одну сотую градуса за одинъ часъ наблюденія въ предположеніи, что все развиваемое токомъ тепло оставалось бы на мѣстѣ, или, иными словами—не передавалось бы внѣшнему (металлическому) стакану и не уносилось бы наружу испаряющимся эфиромъ. Въ дѣйствительности же все тепло, возникающее внутри (какъ отъ тока, такъ отъ мѣшалки и отъ нагрѣванія сверху комнатнымъ воздухомъ), уносится при испареніи эфира вокругъ металлическаго стакана. Значитъ мы можемъ оставить этотъ источникъ измѣненія температуры совершенно безъ вниманія, какъ бы его не существовало [1]).

Обозрѣвъ такимъ образомъ всѣ необходимые для измѣренія приборы, я позволю себѣ повторить ихъ перечень общей картиной ихъ расположенія, какъ оно было осуществлено въ моей лабораторіи, а затѣмъ опишу ходъ производства одного наблюденія, сравнивъ его по пути съ порядкомъ наблюденій у другихъ изслѣдователей по тому же вопросу.

Намѣченные проводы указываютъ также порядокъ соединенія частей, изображенныхъ въ рис. 2. Соотвѣтственныя буквы обо-

[1]) См. дальше замѣчаніе о «температурѣ схожденія» моего прибора.

значаютъ одинаковыя мѣста уравнителя, какъ въ предыдущемъ чертежѣ. Части *C* и *Py* пирометра заключены въ одну стеклянную оболочку (трубку), погруженную въ замораживаемую жидкость; но «компенсаціонный» проводъ включенъ въ 3-ье плечо, а пирометръ въ 4-ое плечо витстонова моста. Гальванометръ поставленъ между точкой соединенія 1-го и 2-го плеча съ одной и «глухимъ» концомъ *c* второй (неизмѣрительной) проволоки *cд* уравнителя. Къ концу *в* измѣрительной проволоки (гдѣ нуль шкалы) уравнителя проложенъ толстый проводъ отъ пирометра, а къ другому концу

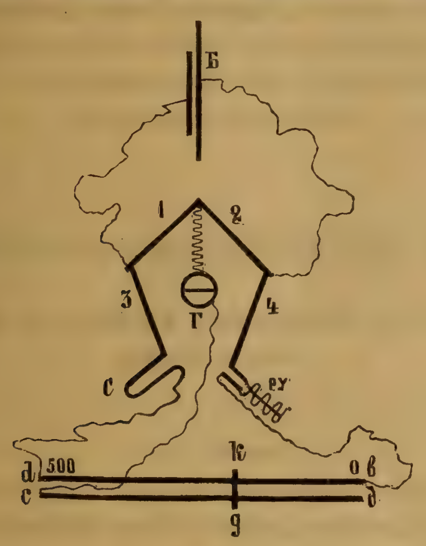


Рис. 2.

Б—баттарея (аккумуляторъ);

Г—гальванометръ;

dbдc—«уравнитель» со шкалой отъ 0 до 500 миллиметровъ и контактомъ *kg*;

C—«компенсаціонный» проводъ пирометра (compensator);

1, 2, 3, 4—четыре плеча витстонова моста;

Py—«пирометръ» или электрическій термометръ въ тѣсномъ смыслѣ слова (называютъ такъ же всю установку чертежа электрическимъ термометромъ въ болѣе общемъ смыслѣ).

(около 500-аго дѣленія шкалы) проложенъ второй толстый проводъ, отъ «компенсатора». Надъ срединой «уравнителя» [1]) находится зрительная труба, напротивъ которой зеркало гальванометра, что по-

---

[1]) Т. е. собственно термостата, въ который вставляется уравнитель на трехъ ножкахъ по системѣ plane, slot and hole (благодаря чему уравнитель становится всегда на одно и тоже мѣто и съ него не сдвигается при перемѣщеніи телѣжки).

зволяетъ одновременно наблюдать отклоненіе гальванометра и перемѣщать отъ руки контактъ, не сходя съ мѣста.

Тамъ, гдѣ пирометръ опущенъ въ жидкость, тамъ очевидно долженъ находиться весь кріоскопическій приборъ и шкивъ мѣшалки, заключенные въ стеклянный шкапъ, въ которомъ помѣщается и ящикъ моста съ четырьмя катушками—плечами (1, 2, 3) витстонова моста; «уравнитель» есть дополнительная часть для окончательной установки нуля (равновѣсія) и измѣренія *bb* даннаго, или выведеннаго, сопротивленія (отрѣзка его измѣрительной проволоки).

Электрическій моторъ и приспособленіе для продуванія воздуха черезъ эфиръ охладителя, находящіеся въ другомъ помѣщеніи лабораторіи, дополняютъ этотъ перечень приборовъ.

(Окончаніе слѣдуетъ).

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Пирогенетическія контактныя реакціи съ органическими соединеніями.

В. Н. Ипатьева.

(Статья 2-ая [1]).

Въ предыдущихъ изслѣдованіяхъ мною были произведены опыты разложенія подъ вліяніемъ контакта съ различными металлами, главнымъ образомъ абсолютнаго этиловаго спирта. Изъ этихъ опытовъ выяснилось, что этиловый спиртъ подъ вліяніемъ контакта съ цинкомъ или латунью разлагается при температурѣ 600° главнымъ образомъ по уравненію:

$$CH_3CH_2OH = CH_3CHO + H_2$$

т. е. на алдегидъ и водородъ.

Въ настоящее время мною произведенъ цѣлый рядъ пирогенетическихъ разложеній различныхъ спиртовъ въ присутствіи разнообразныхъ контактовъ или, какъ они названы были ранѣе, возбудителей пирогенетическихъ разложеній.

Разложеніе этиловаго спирта.

Произведенные ранѣе опыты разложенія этиловаго спирта были поставлены такимъ образомъ, что пары спирта проходили съ извѣстной

---

[1]) Ипатьевъ, Ж. Р. Х. О. **33**, 143 и 632.

скоростью черезъ раскаленную трубку и слѣдовательно разложеніе происходило при атмосферномъ давленіи. Для того, чтобы опредѣлить, при какой температурѣ будетъ происходить разложеніе спирта, когда онъ будетъ нагрѣваться въ замкнутомъ сосудѣ, были сдѣланы слѣдующіе опыты. Этиловый спиртъ нагрѣвался въ желѣзныхъ трубкахъ, которыя завинчивались желѣзной пробкой и герметическое запираніе достигалось приспособленіемъ, предложеннымъ Ульманомъ. Когда надо было испытать вліяніе контакта съ латунью, то въ желѣзную трубку помѣщалась стеклянная запаянная трубка, въ которой находились стружки латуни и этиловый спиртъ. Трубка нагрѣвалась въ воздушной или свинцовой банѣ въ теченіе 2 и 3 часовъ до температуры 400°, 450° и 500° и результатъ получился такой, что при этихъ условіяхъ не происходитъ еще разложенія этиловаго спирта. Дальнѣйшіе опыты при высшихъ температурахъ покажутъ, какъ будетъ идти разложеніе алкоголей въ зависимости отъ давленія.

При прохожденіи этиловаго спирта черезъ различныя нижеуказанныя трубки были соблюдены тѣ же условія опыта, какъ это было описано ранѣе, и скорость прохожденія паровъ спирта была около 150—140 гр. въ часъ.

Фарфоровая трубка. Опытъ 68-й. При прохожденіи 141 гр. спирта при $t = 750° - 780°$ разложилось 15 грам. спирта; ходъ разложенія одинаковъ съ разложеніемъ спирта въ стеклянной трубкѣ и можетъ быть названъ собственно пирогенетическимъ. Получено около 7 грам. алдегида и около 12 грам. бромистаго этилена. Анализъ газовъ:

$$CO — 14,6\ \%. \qquad CH_4 — 27,3\%. \qquad H_2 — 58,8\%.$$

Мѣдная трубка. Опыты 20-й и 30-й. Изъ 140 гр. спирта разложилось 46 грам. при $t = 780° - 800°$ и получено 12 грам. алдегида и 10 грам. бромистаго этилена. Угля не имѣется. Газовый анализъ даетъ:

$$CO—19\%. \qquad CH_4—32,2\%. \qquad H_2—49,5\%.$$

Какъ видно изъ полученныхъ данныхъ, мѣдь не оказываетъ катализа на разложеніе этиловаго спирта.

Алюминіевая трубка. Опыты 17-й и 18-й. Листъ продажнаго алюминія былъ свернутъ въ трубку; нагрѣваніе было около 700°, потому что алюминій началъ плавится. Абсолютный и 96% спирты не претерпѣваютъ никакого измѣненія. Будетъ сдѣланъ

опытъ разложенія спирта въ присутствіи порошкообразнаго алюминія.

Желѣзная трубка. При пропусканіи этиловаго спирта или черезъ стеклянную трубку въ которой были положены желѣзныя стружки, или прямо черезъ желѣзныя трубки, происходитъ энергичное разложеніе этиловаго спирта при температурѣ 630° — 660° и потому желѣзо является агентомъ контакта и разложеніе можетъ быть названо контактнымъ. При температурѣ 700° разложеніе въ высшей степени энергично; при всякой температурѣ происходитъ выдѣленіе въ желѣзной трубкѣ мельчайшаго угля, количество котораго зависитъ отъ степени нагрѣва. Этотъ уголь содержитъ частички желѣза, присутствіе котораго легко открыть.

Опытъ 29-й. При пропусканіи 142 грам. спирта черезъ стеклянную трубку, въ которой находились желѣзныя стружки, разложилось 58 грам. спирта и получилось 18 грам. алдегида и 4 грам. угля.

Опытъ 52-й. Изъ 192 грам. спирта въ теченіе 1 часа разложилось въ желѣзной трубкѣ при $t = 700°$ 144 гр. спирта; получено 20 грам. алдегида и 27 грам. угля. Газовый анализъ даетъ:

C_2H_4—0,8%. CO—21%. CH_4—12,1%. H_2—65,9%.

Опытъ 53-й. Изъ 195 грам. спирта, въ теченіе часа, при $t = 600°$ разложилось въ желѣзной трубкѣ 23 грам.; получено 12 граммовъ алдегида и 3 грамма угля. При этой температурѣ разложеніе только начинается. Газовый анализъ даетъ:

C_2H_4—5,3%. CO—10,9%. CH_4—10,9%. H_2—71,9%.

Опытъ 59-й. Въ двухъ послѣднихъ опытахъ были взяты желѣзныя трубки, отрѣзанныя отъ обыкновенныхъ газовыхъ трубъ; внутренняя поверхность такихъ трубокъ имѣла шероховатости и, несмотря на тщательную чистку, не могла имѣть ровной блестящей поверхности. Для того, чтобы показать, что разложеніе спирта будетъ идти въ желѣзной трубкѣ съ гладкой внутренней поверхностью, была спеціально изготовлена стальная трубка съ тщательно отполированной поверхностью, и черезъ такую трубку пропущенъ спиртъ при $t = 660°$. Получено точно такое же разложеніе спирта какъ и въ обыкновенныхъ трубкахъ, и значительное количество угля, содержащаго желѣзо.

Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

C_2H_4—1,3%. CO—19,1%. CH_4—8%. H_2—71,9%.

При сравненіи результатовъ, полученныхъ при разложеніи спирта въ желѣзной трубкѣ и въ присутствіи цинка мы видимъ, что количество алдегида получается гораздо больше въ присутствіи цинка или латуни; въ послѣднемъ случаѣ уголь вовсе не получается, температура разложенія ниже и потому образующагося алдегида разлагается гораздо менѣе.

Для того, чтобы рѣшить вопросъ, происходитъ ли выдѣленіе угля прямо при разложеніи частицы спирта или уже уголь можетъ получаться и при разложеніи алдегида, былъ сдѣланъ опытъ разложенія паралдегида въ желѣзной трубкѣ.

Опытъ 54-й. Изъ 135 гр. паралдегида разложилось при $t=600°$ 120 гр. и получилось 17 гр. угля.

Газовый анализъ далъ слѣдующіе результаты:

C_2H_4—3%. CO—42,6%. CH_4 38,5% H_2—17%.

Такимъ образомъ главными продуктами распада уксуснаго алдегида въ желѣзной трубкѣ являются метанъ и окись углерода:

$$CH_3.CHO = CH_4 + CO$$

Но при этомъ происходитъ также выдѣленіе угля, какое мы наблюдаемъ и при разложеніи этиловаго спирта.

Опытъ 93-й. При разложеніи этиловаго спирта въ желѣзной трубкѣ происходитъ всегда объемистый осадокъ мелкаго угля, который засоряетъ трубку и покрываетъ ея стѣнки. Было замѣчено, что въ этомъ углѣ есть желѣзо и потому являлось интереснымъ рѣшить вопросъ, будетъ ли такой уголь вызывать контактное разложеніе спирта. Для этой цѣли въ стеклянную трубку было положено 6 гр. угля, полученнаго отъ разложенія этиловаго спирта въ полированной желѣзной трубкѣ и черезъ нее пропущено 136 гр. спирта при 600°—620°; всего спирта разложилось 50 грам. и получилось 17 гр. алдегида и 9 гр. бромистаго этилена; уголь прибавился въ вѣсѣ на 4,5 грамма. Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

CO—17,4%. CH_4—8,3%. H_2—74,4%.

Эти данныя показываютъ, что въ этихъ условіяхъ идетъ контактное разложеніе спирта совершенно одинаково съ тѣмъ, какое мы имѣемъ въ желѣзной трубкѣ.

Для того, чтобы выяснить, кто является возбудителемъ пирогенетическаго разложенія, желѣзо или уголь, былъ сдѣланъ слѣдующій опытъ 100-й. Уголь, полученный отъ разложенія этиловаго спирта

въ желѣзной трубкѣ, былъ обработанъ на холоду крѣпкой соляной кислотой для удаленія желѣза и послѣ высушиванія былъ положенъ въ стеклянную трубку. При накаливаніи до 700° изъ 134 гр. спирта разложилось 17 грам. и получено 4 гр. алдегида; уголь въ вѣсѣ не прибавился вовсе. Газовый анализъ даетъ слѣдующіе результаты:

C_nH_{2n}—3,6%. CO—23,2%. H_2—49,8%. CH_4—22,3%.

Этотъ опытъ показываетъ, что хотя уголь и понижаетъ температуру разложенія спирта, но главнымъ агентомъ контакта является желѣзо; кромѣ того, необходимо обратить вниманіе, что причиной выдѣленія угля при разложеніи спирта и алдегида является желѣзо.

Разложеніе этиловаго спирта въ присутствіи окисловъ металловъ.

Для разъясненія контактныхъ пирогенетическихъ разложеній этиловаго спирта мною была высказана [1]) гипотеза, которая до нѣкоторой степени объясняла роль металла, способствующаго разложенію спирта на алдегидъ и водородъ. Написанныя равенства указываютъ суть дѣла:

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$$
$$Me + H_2O = H_2 + MeO$$
$$C_2H_5OH + MeO = Me + CH_3CHO + H_2O$$

причемъ количество металла (Me) будетъ оставаться постояннымъ во все время пирогенетическаго разложенія.

Если вмѣсто самого металла взять его окись, то согласно высказанной гипотезѣ можно было бы ожидать, что и она будетъ являться агентомъ контакта. Если же взятая окись будетъ обладать легкой возстановляемостью вплоть до металла, то послѣдній будетъ получаться въ особенномъ мелко раздробленномъ состояніи и потому можетъ явиться особенно сильнымъ возбудителемъ пирогенетическаго разложенія.

Эти соображенія заставляли испробовать вліяніе различныхъ окисловъ на пирогенетическое разложеніе этиловаго спирта. Опыты, изученные количественно, подтвердили вызсказанныя предположенія.

Окись цинка ZnO. Опытъ 46-й. Прокаленная окись цинка въ количествѣ 30,5 гр. накалена въ стеклянной трубкѣ до 660°—680°. Разложилось изъ 145 гр. спирта 58 грам. и получилось 21 гр. алдегида.

---

[1]) Ипатьевъ, Ж. Р. Х. О. 33, 632.

Опытъ 73-й. Изъ 148 граммовъ спирта при 620° разложилось 43 гр. спирта получено 18 гр. алдегида и бромистаго этилена 15 грам. Газовый анализъ далъ слѣдующіе результаты:

CO—3,8%. CH_4—3,9%. H_2—91,5%.

Данныя показываютъ, что разложеніе идетъ очень близко,какъ и въ присутствіи самаго цинка. Что касается окиси цинка, то она убавилась въ вѣсѣ на 1 граммъ и почернѣла отъ выдѣлившагося угля и можетъ быть отъ незначительнаго количества возстановленнаго цинка.

Окись желѣза Fe_2O_3. Опытъ 50-й. Прокаленная красная окись желѣза помѣщалась въ стеклянную трубку, которая нагрѣвалась до 620°, и изъ 145 гр. пропущеннаго спирта разложилось 39 гр. и получилось 15 гр. алдегида. Окись желѣза почернѣла, но не измѣнилась въ вѣсѣ.

Опытъ 50 bis. Изъ 140 гр. спирта разложилось 54 грам., получилось 17 грам. алдегида. Привѣсъ окиси желѣза было 5 граммовъ. Газовый анализъ даетъ:

CO—15,2%. CH_4—11,7%. H_2—73,8%.

Мы видимъ, что разложеніе очень близко къ разложенію спирта въ желѣзной трубкѣ. Что же касается окиси желѣза, то она, какъ показываютъ анализы, перешла въ магнитную окись $FeO.Fe_2O_3$, которая имѣетъ черный цвѣтъ и притягивается магнитомъ. Неизмѣненіе же вѣса окиси желѣза въ первомъ опытѣ и прибавка 5 грам. во второмъ обусловливаются отложеніями на ней угля, количество котораго измѣняется въ зависимости отъ температуры разложенія спирта. Такимъ образомъ хотя возстановленіе и не идетъ до самого металла вслѣдствіе малой температуры, тѣмъ не менѣе наблюдается каталитическое разложеніе спирта со всѣми обстоятельствами, которыя имѣютъ мѣсто при контактѣ съ желѣзомъ.

Двуокись олова SnO_2 Опытъ 61-й. Если въ стеклянную трубку положить палочки чистаго олова и въ нагрѣтую до 660° трубку (опытъ 21-й) пропускать этиловый спиртъ, то разложеніе почти вовсе не идетъ и газовъ выдѣляется ничтожное количество. Совсѣмъ получается другой результатъ, если въ трубку будетъ положена прокаленная двуокись олова. Было взято 29 грам. и при 680°—700° было пропущено 150 гр. спирта; разложилось 45 гр. спирта и получилось около 30 гр. алдегида. Убыль въ вѣсѣ двуокиси олова около 5 гр.

Опытъ 74-й. Черезъ 30 гр. двуокиси олова было пропущено 146 гр. спирта при t=650°. Разложилось 37 гр. спирта и получи-

лось 22 гр. уксуснаго алдегида и 12 грам. бромистаго этилена. Убыль въ вѣсѣ около 5 гр. Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

CO—5%. CH_4—10,2%. H_2—84,3%.

Анализъ полученнаго порошка въ трубкѣ показалъ, что онъ содержитъ въ среднемъ изъ 6 анализовъ 98,5% олова и къ нему примѣшано 1% угля. Въ самомъ началѣ пирогенетическаго разложенія спирта слегка желтоватая двуокись олова дѣлается сразу темной вслѣдствіе возстановленія въ металлическое олово, которое во все время продолженія опыта не плавится и остается въ трубкѣ въ видѣ мельчайшаго порошка. Повидимому возстановленіе SnO_2 въ олово совершается вначалѣ при прохожденіи первыхъ порцій паровъ спирта, а затѣмъ полученное мелко раздробленное олово уже является агентомъ контакта, вызывающее болѣе легкое разложеніе спирта. Если полученное въ этомъ опытѣ металлическое олово послѣдовательно употреблять для контактнаго разложенія спирта, то замѣчается, что при послѣдующихъ прохожденіяхъ черезъ него паровъ спирта его возбудительная способность къ разложенію спирта убываетъ.

Опытъ 75-й. Черезъ 27 грам. порошкообразнаго олова, полученнаго въ предыдущихъ опытахъ, при $t=720°$ пропущено 144 гр. спирта; разложилось 30 грам.; получено алдегида 17 грам., а бромистаго этилена 12 грам. Металлическаго олова получено назадъ 26 грам., и анализъ его, какъ среднее изъ 4-хъ опредѣленій, показалъ содержаніе олова 98,5%.

Газовый анализъ даетъ:

CO—15,3%. CH_4—22%. H—63,4%.

Опытъ 78-й. Черезъ 26 грам. порошкообразнаго олова, полученнаго въ предыдущемъ опытѣ, пропущено 146 гр. спирта при $t=720°—740°$; разложилось только 20 гр. спирта и получилось 9 грам. алдегида и большее, чѣмъ въ предыдущемъ опытѣ, количество этилена. Газовъ шло мало и потому во взятой пробѣ для анилиза находился воздухъ. Было получено:

CO—7,2%.CH_4 — 16,70%.H_2 — 70,5%.5,6% — воздуха.

Большое количество водорода въ составѣ газовъ можно объяснить большимъ разложеніемъ спирта на этиленъ и воду, которая съ оловомъ и развиваетъ водородъ. Въ послѣднемъ опытѣ порошкообразное олово служило уже третій разъ, и замѣчается, что его контактное дѣйствіе ослабѣло, потому что при болѣе высокой температурѣ

меньше разлагается спирта и, кромѣ того, наблюдается уменьшеніе разложенія спирта на алдегидъ и водородъ.

Разложеніе изобутиловаго спирта.

Изобутиловый спиртъ съ т. к. 107°—108° при пропусканіи черезъ стеклянную тугоплавкую трубку, нагрѣтую до 700°, почти совсѣмъ не разлагается и въ перегонкѣ получаются только слѣды алдегида. Въ присутствіи желѣза, цинка или латуни изобутиловый спиртъ разлагается при температурѣ 650° и его разложеніе происходитъ главнымъ образомъ на изомасляный алдегидъ и водородъ по уравненію:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CH_2OH-H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CHO$$

Разложеніе въ присутствіи цинка. Опытъ 69-й. Изобутиловый спиртъ въ количествѣ 190 грм. былъ пропущенъ въ теченіе 1 часа 30 минутъ черезъ стеклянную трубку, нагрѣтую до 700°, въ которой было положено 190 гр. металлическаго цинка. Спирта разложилось около 100 гр. и получено около 70 гр. алдегида и 40 гр. бромюровъ. Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

$$CO-9{,}2\%.CH_4-13{,}2\%.H_2-77{,}2\%.$$

Бромюры, полученные какъ отъ пропусканія спирта черезъ желѣзную трубку, такъ и черезъ цинкъ, представляли смѣсь бромистаго этилена и пропилена. Послѣ ихъ отгонки оставшійся продуктъ закристаллизовался. Кристаллы растворяются плохо въ холодномъ спиртѣ и хорошо въ горячемъ. Изъ спирта они кристаллизуются въ видѣ призмъ съ т. п. 76°—78°. Опредѣленіе брома далъ слѣдующіе результаты:

1) 0,5002 гр. вещества дали 0,3323 гр. брома, что составляетъ 66,43%
2) 0,5419 гр. вещества дали 0,3582 гр. брома, что составляетъ 66,10%

До сихъ поръ еще не удалось опредѣлить его строеніе.

Разложеніе въ присутствіи латуни. Опытъ 70-й. Изобутиловый спиртъ въ количествѣ 146 гр. проходилъ черезъ стеклянную трубку, нагрѣтую до 660°—680°; спирта разложилось 88 гр. и получено 67 гр. алдегида и бромюровъ 25 грм. Газовый анализъ далъ:

$$CO-10{,}1\%.CH_4-12\%.H_2-79\%.$$

Опытъ 70-й bis. Латунная трубка, въ которой были еще положены латунныя стружки, была нагрѣта до 620°—640°; черезъ нее

пропущено 148 гр. спирта, изъ которыхъ разложилось 52 гр.; алдегида получено 30 гр. и бромюровъ 25 гр. Газовый анализъ даетъ:

$$CO—3,6\%.CH_4\ ^{1})—14,4\%.H_2—80,7\%.$$

Произведенные опыты показываютъ, что желѣзо, цинкъ, латунь являются возбудителями пирогенетическаго разложенія и для изобутиловаго спирта и, какъ видно изъ числовыхъ данныхъ, главное направленіе его контактнаго разложенія идетъ на алдегидъ и водородъ. Выходъ алдегида на разложившійся спиртъ колеблется отъ 60% до 70% и потому такое контактное пирогенетическое разложеніе изобутиловаго спирта является хорошимъ способомъ для полученія изомаслянаго алдегида. Въ нашей лабораторіи были приготовлены большія количества изомаслянаго алдегида пропусканіемъ изобутилового спирта черезъ желѣзныя и латунныя (Краббе) трубки. Было замѣчено при этомъ, что латунныя стружки при пропусканіи большихъ количествъ спирта теряютъ свое контактное дѣйствіе.

Разложеніе изоамиловаго спирта броженія.

Изоамиловый спиртъ броженія съ т. к. 130°—131° точно такъ же, какъ и предыдущіе спирты при прохожденіи черезъ стеклянную трубку, нагрѣтую до 700°, почти совсѣмъ не разлагается. При прохожденіи его паровъ черезъ желѣзную трубку или черезъ латунную трубку, въ которой были положены латунныя стружки, происходитъ разложеніе спирта главнымъ образомъ на соотвѣтствующій алдегидъ и водородъ при температурѣ около 660°—680°.

Такимъ путемъ (желѣзная трубка) было получено большое количество изовалеріановаго алдегида и по удобству полученія этотъ способъ можно рекомендовать для его добыванія.

Опытъ 16-й. При пропусканіи черезъ латунную трубку, въ которой находились латунныя стружки, изъ 147 гр. спирта разложилось 45 гр. Получено алдегида 32 гр. и анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

$$CO—2,9\%.CH_4 \text{ и } C_2H_6—4,8\%.H_2—93,1\%.$$

При пропусканіи паровъ изоамиловаго спирта черезъ желѣзную трубку образуются непредѣльные углеводороды, которые были поглощены бромомъ. Изслѣдованіе полученныхъ бромюровъ привело къ слѣдующимъ результатамъ.

---

[1]) Въ метанѣ можетъ быть содержалось нѣкоторое количество этана, но этого не опредѣлялось.

Изъ 1136 гр. бромюровъ послѣ ряда перегонокъ получились слѣдующія фракціи:

		Удѣльный вѣсъ при 0°.	Содержаніе брома.	Теорія требуетъ для:
1) 130°—140°	150 гр.	»	»	»
2) 140°—143°	232 гр.	1,909	79,47%	$C_3H_6Br_2$...79,2%
3) 143°—145°	152 гр.	»	»	»
4) 145°—147°	55 гр.	»	»	»
5) 147°—150°	59 гр.	1,966	»	»
6) 150°—155°	172 гр.	1,847	»	»
7) 155°—160°	70 гр.	1,818	72,52%	$C_4H_8Br_2$...74,06%
8) 160°—165°	70 гр.	1,795	70,71%	$C_5H_{10}Br_2$...69,56%
9) выше 165°	125 гр.			
всего . . .	1085 гр.			

Изслѣдованіе полученныхъ бромюровъ, сдѣланное г. Огоновскимъ, показываетъ, что здѣсь мы имѣемъ смѣсь, состоящую изъ бромистыхъ: этилена, пропилена, псевдобутилена, изобутилена и вѣроятно, нѣсколькихъ амиленовъ. Впослѣдствіе будетъ показано, какимъ образомъ получаются углеводороды съ меньшимъ числомъ атомовъ изъ высшихъ углеводородовъ при пирогенетическихъ разложеніяхъ, а здѣсь замѣтимъ, что нахожденіе въ продуктахъ разложенія этилена и пропилена было указано еще Реньо, а бутилена Вюрцемъ. Въ порціяхъ бромюровъ, кипящихъ выше 165°, находятся трибромиды и тетрабромидъ дивинила $C_4H_6Br_4$, который былъ выдѣленъ изъ смѣси впервые Кавенту [1]).

Разложеніе аллиловаго спирта.

Для изученія пирогенетическаго контактнаго разложенія непредѣльныхъ спиртовъ былъ взятъ аллиловый спиртъ съ т. к. 95°—96°.

Опытъ 87-й. Черезъ латунную трубку, содержащую латунныя стружки, было пропущено при t=600° 82 гр. аллиловаго спирта въ теченіе 35 минутъ. Было получено значительное количество акролеина и бромюровъ 50 грм. При перегонкѣ оказалось, что полученный бромюръ состоитъ главнымъ образомъ изъ бромистаго пропилена и кристаллическаго бромюра, по всей вѣроятности тетрабромюра дивинила съ т. п. 118°—119°.

Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

$$CO — 48,8\%. CH_4 — 15\%. H_2 — 36,7\%.$$

[1]) Lieb. Ann. **127**. 95.

Полученныя данныя показываютъ во-первыхъ, что разложенiе аллиловаго спирта совершается подобно предѣльнымъ спиртамъ на алдегидъ и водородъ

$$CH_2 = CH - CH_2OH = H_2 + CH_2 = CH - CHO,$$

но образующiйся акролеинъ менѣе стоекъ, чѣмъ предѣльные алдегиды, и потому распадается далѣе. Но замѣчательно, что акролеинъ не разлагается на этиленъ и окись углерода, какъ это можно было бы предполагать, а даетъ окись углерода, пропиленъ и, вѣроятно, дивинилъ.

Разложенiе бензиловаго спирта.

Бензиловый спиртъ съ т. к. 205°—206° разлагается при прохожденiи черезъ мѣдную трубку, нагрѣтую до высокой температуры 800°—820°. Въ теченiе 45 минутъ было пропущено 75 гр. спирта (опытъ 74-й); газы выдѣляются слабо; получено около 8 грм. бензойнаго алдегида, 13 грм. бензола и небольшое количество уплотненныхъ продуктовъ. Анализъ газовъ даетъ:

$$CO—41,7\%.H_2—58,1\%.$$

Данныя показываютъ, что ароматическiй спиртъ разлагается подобно жирнымъ на алдегидъ и водородъ

$$C_6H_5CH_2OH = H_2 + C_6H_5COH$$

и при этой высокой температурѣ алдегидъ распадается на окись углерода и бензолъ

$$C_6H_5COH = C_6H_6 + CO$$

Когда же бензиловый спиртъ былъ пропущенъ черезъ латунную трубку, то, вслѣдствiе контакта цинка, разложенiе его происходило при болѣе низкой температурѣ и получились значительныя количества бензойнаго алдегида.

Опытъ 85-й. 112 гр. спирта проходили въ теченiе 30 минутъ черезъ латунную трубку, нагрѣтую до 700°—680°. Получено 35 гр. бензойнаго алдегида, 14 гр. бензола. Газовый анализъ даетъ:

$$CO — 26,4\%.H_2 — 74,1\%.$$

Контактное дѣйствiе латуни имѣетъ такое же значенiе, какъ и для жирныхъ спиртовъ.

Разложенiе метиловаго спирта.

Метиловый спиртъ отличается отъ другихъ первичныхъ спиртовъ тѣмъ, что имѣетъ вмѣсто радикала при группѣ CH_2OH водо-

родъ. Опыты собственно пирогенетическаго разложенія метиловаго спирта показываютъ, что онъ является болѣе стойкимъ по отношенію къ высокимъ температурамъ и приближается по прочности къ водѣ.

Опытъ 88-й. Черезъ стеклянную трубку, нагрѣтую выше 880° (трубка плавилась), пропущено было 143 грам. метиловаго спирта; разложилось только 4 грам. спирта и полученъ 1 грам. оксиметилена. Анализъ газовый далъ:

$$CO — 16,1\%. CH_4 — 5,4\%. H_2 — 76,8\%.$$

Опытъ 90-й. Черезъ фарфоровую трубку, нагрѣтую до самой высокой температуры, какую можетъ развить печь для органическаго анализа при сильномъ притокѣ газа (около 900°) было пропущено 141 гр. спирта. Разложено 14 гр. спирта и получено 4 грам. оксиметилена. Угля никакого. Газовый анализъ даетъ:

$$CO — 24,1\%. CH_4 — 2,3\%. H_2 — 72,9\%.$$

Опытъ 89-й. При прохожденіи метиловаго спирта черезъ стеклянную трубку въ присутствіи латуни, разложеніе спирта начинаетъ идти при $t=620°—650°$; но вообще надо замѣтить, что контактъ съ латунью дѣйствуетъ хуже, чѣмъ это мы имѣемъ при другихъ спиртахъ. Изъ 143 гр. спирта разложилось 7 гр. и получилось 4 гр. оксиметилена. Анализъ газовый далъ слѣдующіе результаты:

$$CO — 0,5\%. CH_4 — 2\%. H_2 — 97,2\%.$$

Опытъ 91-й. При прохожденіи паровъ метиловаго спирта черезъ желѣзную трубку явленіе рѣзко измѣняется. Желѣзо является сильнымъ контактомъ для разложенія метиловаго спирта и при $t=600°$ идетъ очень сильное разложеніе спирта и образуется громадное количество газовъ. Было пропущено 200 гр. спирта въ теченіе часа и почти все количество спирта разложилось; получилось немного оксиметилена, вода, 16 гр. угля и громадное количество газовъ. Газовый анализъ далъ слѣдующіе результаты:

$$CO — 24,6\%. CH_4 — 4,5\%. H_2 — 70,0\%.$$

Этиленовыхъ углеводородовъ не наблюдается. Такимъ образомъ, желѣзо оказывается сильнымъ возбудителемъ пирогенетическаго разложенія метиловаго спирта, и онъ разлагается главнымъ образомъ на водородъ и оксиметиленъ; но послѣдній подвергается каталитическому дѣйствію желѣза и при этихъ условіяхъ распадается даже на водородъ и окись углерода.

Разложеніе изопропиловаго спирта.

Ранѣе [1]) мною былъ уже испытанъ относительно пирогенетическаго разложенія вторичный спиртъ метилизобутилкарбинолъ и изслѣдованіе показало, что онъ въ присутствіи желѣза превращается въ метилизобутилкетонъ. Для изслѣдованія количественнаго пирогенетическаго разложенія вторичнаго спирта, мною теперь былъ взятъ изопропиловый спиртъ; одинъ опытъ былъ сдѣланъ въ стеклянной трубкѣ съ цѣлью собственно пирогенетическаго разложенія спирта, а другой опытъ былъ произведенъ въ присутствіи латуни, какъ примѣръ контактнаго пирогенетическаго разложенія спирта.

Опытъ 82-й. 74 гр. изопропиловаго спирта пропущены въ теченіе 40 минутъ черезъ стеклянную тугоплавкую трубку, нагрѣтую до $t=840^\circ-850^\circ$. Разложеніе спирта идетъ не очень энергично; получены небольшое количество ацетона и бромюры около 45 грам.

Бромюры состоятъ изъ небольшаго количества бромистаго этилена и, главнымъ образомъ, бромистаго пропилена; получено небольшое количество тетрабромида дивинила съ т. пл. 118° — 119°. Анализъ газовый даетъ слѣдующіе результаты:

$$CO - 12,4\%.CH_4 - 44\%.C_2H_6 - 1,7\%.H_2 - 42,5\%.$$

Разсматривая числовыя данныя разложенія изопропиловаго спирта, мы видимъ, что спиртъ разлагается по двумъ направленіямъ; первое на ацетонъ и водородъ:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_3 = H_2 + CH_3 - CO - CH_3$$

и второе на пропиленъ и воду:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_3 = H_2O + CH_2 = CH - CH_3,$$

т. е. мы имѣемъ совершенно такую же картину пирогенетическаго разложенія, какую имѣли при разложеніи этиловаго спирта въ стеклянной трубкѣ. При такой высокой температурѣ ацетонъ разлагается даже на метанъ и окись углерода, что вполнѣ подтверждается газовымъ анализомъ.

Опытъ 83-й. Если въ стеклянную трубку положить латунныхъ стружекъ и пропустить черезъ нее изопропиловый спиртъ, то подобно тому, какъ мы имѣли это при первичныхъ спиртахъ, разложеніе спирта начинается при гораздо болѣе низкой температурѣ, а именно около 620° и онъ распадается почти количественно на

[1]) Ипатьевъ. Предварительное сообщеніе Ж. Р. Х. О. 33, 143.

ацетонъ и водородъ. Изъ 88 грам. изопропиловаго спирта разложилось въ теченіе 45 минутъ 35 гр. спирта и получено 30 гр. ацетона, очищеннаго черезъ $NaHSO_3$. Газовый анализъ далъ слѣдующіе результаты:

CO нѣтъ. $CH_4 - 2\%. H_2 - 98\%$.

Такимъ образомъ, контактное дѣйствіе латуни проявляется также и для вторичныхъ спиртовъ; что же касается отсутствія окиси углерода въ газахъ, то это объясняется тѣмъ, что ацетонъ болѣе прочное тѣло, чѣмъ алдегиды, и при этой температурѣ онъ еще не разлагается. Лаборанту Ціалову за оказанную помощь выражаю свою благодарность.

28-го января 1902 г.

Изъ технической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Объ опредѣленіи кальція въ видѣ щавелевокислой соли [1]).

В. Пагирева.

Общепринятый способъ количественнаго опредѣленія кальція осажденіемъ его посредствомъ щавелевокислаго аммонія въ присутствіи амміака имѣетъ то существенное неудобство, что осадокъ щавелевокислаго кальція получается весьма мелкій, требуетъ для своего отстаиванія продолжительное время (не менѣе 12 часовъ) и при промываніи часто проходитъ черезъ фильтръ. Концентрація раствора оказываетъ, повидимому, мало вліянія на крупность осадка. При осажденіи 10 куб. сант. растворовъ хлористаго кальція, содержавшихъ 10%, 5% и $2^1/_2$% названной соли, порознь 10-ю куб. сант. обыкновеннаго реактивнаго щавелевокислаго аммонія въ присутствіи амміака и при нагрѣваніи, во всѣхъ трехъ случаяхъ были получены кристаллы въ высшей степени мелкіе и неясно очерченные.

Въ виду этого мною было испытано, нельзя-ли устранить вышеуказанное неудобство при опредѣленіи кальція въ видѣ щавелевокислой его соли, измѣнивъ условія осажденія кальція, а именно: прибавивъ къ нейтральному раствору щавелевой кислоты, нейтра-

---

[1]) Работа эта была доложена въ собраніи Кіев. Общ. Ест. 22 февраля *1901* г.

лизовать его затѣмъ амміакомъ. Цѣлый рядъ опытовъ убѣдилъ меня, что дѣйствительно при указанномъ измѣненіи осажденіе кальція происходитъ полное, кристаллы щавелевокислаго кальція получаются крупные, легко и быстро отстаиваются и могутъ быть промыты холодной водой, а главное—не проходятъ черезъ фильтръ при фильтрованіи и промываніи осадка.

Для полученія указанныхъ результатовъ осажденіе кальція производятъ слѣдующимъ образомъ: къ нейтральному раствору соли кальція (въ нашемъ случаѣ хлористаго кальція) прибавляютъ на холоду избытокъ щавелевой кислоты, которую при помѣшиваніи смѣси стеклянной палочкой нейтрализуютъ по каплямъ амміакомъ до слабощелочной реакціи. Затѣмъ всю смѣсь нагрѣваютъ до удаленія амміака, продолжая перемѣшивать ее стеклянной палочкой, что отчасти способствуетъ пріобрѣтенію самимъ осадкомъ большей компактности. Осадокъ отстаивается быстро и можетъ быть отфильтрованъ уже черезъ 4 часа и даже раньше.

Пригодность предлагаемаго способа была провѣрена и подтверждена слѣдующими тремя анализами чистаго, не содержащаго магнія, исландскаго шпата [1]):

Таблица I. Опредѣленіе кальція.

№№ анализа.	Навѣска исландскаго шпата.	Вѣсъ окиси кальція.	Процентъ кальція.
1	0,4563 гр.	0,2554 гр.	39,98%
2	0,2844 гр.	0,1590 гр.	39,93%
3	0,4915 гр.	0,2752 гр.	39,99%

По теоріи формула $CaCO_3$ требуетъ 40% кальція.

Во всѣхъ трехъ случаяхъ осажденіе полное, промывныя воды чисты и при выпариваніи и прокаливаніи на платиновой пластинкѣ остатка не дали.

Что касается химическаго состава щавелевокислаго кальція, осажденнаго предлагаемымъ способомъ, то онъ, повидимому, ничѣмъ не отличается отъ состава соли, полученной обычнымъ путемъ. Доказательствомъ тому служатъ слѣдующіе анализы щавелевокислой соли, полученной общепринятымъ и предлагаемымъ спосо-

[1]) Нейтральные растворы хлористаго кальція приготовлялись раствореніемъ навѣски исландскаго шп. въ соляной кислотѣ, нейтрализованіемъ избытка ея амміакомъ и послѣдующимъ изгнаніемъ избытка послѣдняго.

бами. Въ обоихъ случаяхъ щавелевокислый кальцій осаждается съ большимъ или меньшимъ количествомъ (около 3-хъ частицъ) легко удаляемой воды, а послѣ высушиванія при температурѣ 100° всегда содержитъ одну частицу воды.

Для опредѣленія легко удаляемой воды осадокъ щавелевокислаго кальція, промытый, прожатый между пропускной бумагой и взвѣшенный (взвѣшиваніе осадка производилось или въ закрытыхъ часовыхъ стеклахъ съ мѣднымъ зажимомъ, или же въ платиновой лодочкѣ, заключенной въ пробирку съ притертой стеклянной или гуттаперчевой пробкой), высушивался сначала въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой (иногда прямо на воздухѣ), а затѣмъ въ сушилкѣ около 100° (водяной) и 120° (воздушной, обложенной изнутри азбестомъ). По потерѣ въ вѣсѣ можно было судить о количествѣ легко удаляемой воды.

Послѣ высушиванія при 100° или 120° соль прокаливалась на паяльномъ столѣ въ платиновомъ тиглѣ до постояннаго вѣса для полученія окиси кальція и опредѣлялось процентное содержаніе послѣдней въ сухой соли.

Результатъ, при этомъ полученный, помѣщенъ въ слѣдующихъ таблицахъ:

Таблица II. Опредѣленіе легко удаляемой воды.

№№ анализовъ.	Навѣска соли прожатой въ пропускной бумагѣ.	Потеря воды на воздухѣ (в) или въ эксикаторѣ (э).				Вся потеря воды послѣ сушки соли при 99° или 105°—106°.				Способъ осажденія.
	гр.		гр.		%		гр.		%	
I *a* [1])	0,3520	э	0,0787	или	22,36	99°	0,0793	или	22,55	Осаждено предлагаемымъ способомъ.
b	0,3593	э	0,0802	—	22,32	99°	0,0818	—	22,79	
II *a*	0,7593	э	0,1456	—	19,17	106°	0,1485	—	19,56	
b	1,0305	э	0,1917	—	18,60	105°	0,1954	—	18,96	
IV *a*	0,7230	в	0,1463	—	20,24	99°	0,1470	—	20,34	
b	0,9139	в	0,1714	—	18,75	99°	0,1721	—	18,84	
V	0,3904	э	0,0740	—	18,95	106°	0,0755	—	19,34	Осаждено общепринятымъ способомъ.
VI	0,9024	э	0,2188	—	24,25	99°	0,2215	—	24,55	
VII	0,8262	в	0,2002	—	24,24	—	—	—	—	
	—	э	0,2025	—	24,51	99°	0,2059	—	24,93	
VIII	0,6323	в	0,1852	—	29,28	99°	0,1925	—	30,45	

[1]) Въ анализахъ *a* и *b* взята одна и та-же соль при различныхъ навѣскахъ.

По теоріи соль $CaC_2O_4 + 3H_2O$, обращаясь въ $CaC_2O_4 + H_2O$, теряетъ 19,78%.

Таблица III. Опредѣленіе содержанія окиси кальція въ сухой соли.

№№ анализовъ.	Вѣсъ соли, высушенной при 99°—106°.	Вѣсъ соли, высушенной при 120° С.	Вѣсъ окиси кальція.	% CaO въ соли, высуш. около 100° С.	% CaO въ соли, высуш. около 120° С	Способъ высушиванія.
I a	0,2727		0,1035	37,95		Въ часовыхъ стеклахъ.
b	0,2775		0,1058	38,13		
II a	0,5944		0,2268	38,16		
b	0,8351		0,3183	38,16		
III [1])	1,8659	1,8575	0,7152	38,33	38,52	
IV a	0,5760	0,5732	0,2222	38,58	38,83	Въ лодочкѣ.
b	0,7418	0,7388	0,2847	38,38	38,54	Въ часовыхъ стеклахъ.
V	0,3149		0,1206	38,30		
VI	0,6809	0,6770	0,2610	38,33	38,82	
VII	0,6203	0,6448	0,2387	38,48	38,55	Въ лодочкѣ.
VIII	0,4398		0,1691	38,45		

По теоріи формула $CaC_2O_4 + H_2O$ требуетъ 38,36% CaO.

Изъ таблицы II видно, что при обоихъ способахъ щавелевокислый кальцій осаждается съ количествомъ воды, близкимъ къ тремъ частицамъ воды [2]), но въ силу легкой удаляемости этой воды и трудности удаленія механически приставшей точно опредѣлить ее нѣтъ возможности. Въ самомъ дѣлѣ, почти вся вода за исключеніемъ одной частицы удаляется уже на воздухѣ, а потому при продолжительномъ отжиманіи механически приставшей воды между пропускной бумагой легко возможна потеря легко удаляемой воды, при недостаточно же продолжительномъ отжиманіи возможно присутствіе механически удержанной воды въ отжатомъ осадкѣ.

Соль, высушенная около 100°, всегда имѣетъ составъ, соотвѣтствующій формулѣ $CaC_2O_4 + H_2O$ независимо отъ способа осажденія

---

[1]) Въ анализахъ № III щавелевокислый кальцій осажденъ предлагаемымъ способомъ; опредѣленіе легко удаляемой воды не сдѣлано.

[2]) Исключеніе представляетъ соль № VII (Табл. II); но такое большое количество легко удаляемой воды можетъ быть объяснено тѣмъ, что осадокъ щавелевокислаго кальція былъ полученъ весьма мелкій, сбившійся въ трудноразрыхляемые комочки, и потому не могъ быть окончательно освобожденъ отъ гигроскопической воды отжиманіемъ между пропускной бумагой.

(см. табл. III). Она гигроскопична и при 100° начинаетъ уже разлагаться; на первое указываетъ недостаточное до теоретическаго количество окиси кальція въ анализахъ №№ I, V, II, III, VI, при которыхъ взвѣшиваніе высушенной соли производилось въ стеклахъ, а на второе—приращеніе окиси кальція противъ теоретическаго въ анализахъ IV *a*, VII и VIII при высушиваніи соли около 100°.

При 120° соль проявляетъ уже ясные признаки разложенія (см. табл. III) и пріобрѣтаетъ иногда буроватый цвѣтъ.

Чтобы убѣдиться, насколько примѣнимъ предлагаемый способъ для опредѣленія кальція въ присутствіи магнія, былъ сдѣланъ слѣдующій опытъ:

0,6288 гр. измельченнаго чистаго исландскаго шпата растворено въ соляной кислотѣ; растворъ былъ нагрѣтъ для удаленія углекислоты и затѣмъ усредненъ амміакомъ, избытокъ котораго опять удаленъ нагрѣваніемъ. Къ полученному такимъ образомъ нейтральному раствору хлористаго кальція прибавлено нѣкоторое количество хлористаго магнія и избытокъ хлористаго аммонія для удержанія магнія въ растворѣ. Къ раствору прибавленъ избытокъ щавелевой кислоты, который нейтрализованъ по каплямъ амміакомъ до слабощелочной реакціи, и смѣсь оставлена отстаиваться на холоду (подогрѣваніе смѣси не было произведено въ виду того, что при нагрѣваніи двойныя соли магнія разлагаются; это подтверждено и опытомъ). Отфильтрованный, промытый и высушенный на фильтрѣ осадокъ послѣ прокаливанія далъ 0,3542 гр. окиси кальція, что соотвѣтствуетъ 40,24% кальція (по теоріи — 40%). Полученный привѣсъ далъ поводъ предполагать присутствіе магнія въ осадкѣ, который и былъ обнаруженъ: послѣ растворенія остатка въ соляной кислотѣ и осажденія кальція изъ раствора углеаммонійной солью, магній былъ открытъ при помощи фосфорнонатріевой соли и раствора іода въ водномъ растворѣ ѣдкаго кали.

Такимъ образомъ и при предлагаемомъ способѣ раздѣленія также, какъ и при общепринятомъ, осаждающійся кальцій увлекаетъ за собой нѣкоторое количество магнія. Въ виду этого для полнаго раздѣленія упомянутыхъ металловъ слѣдуетъ промытый осадокъ щавелевокислаго кальція растворить въ соляной кислотѣ и вторично осадить изъ раствора амміакомъ, какъ это дѣлается обыкновенно.

Изъ технической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Изслѣдованіе продажнаго бензина.

Я. М. Рабиновича [1]).

Съ цѣлью ближе опредѣлить свойства «бензина», встрѣчающагося на русскихъ рынкахъ, мною были опредѣлены для четырехъ образцовъ бензина, проданныхъ въ Кіевѣ, удѣльный вѣсъ и количество погоновъ, ими даваемыхъ въ предѣлахъ опредѣленныхъ температуръ (по способу Энглера [2]).

Результаты, мною полученные, собраны въ нижеслѣдующей таблицѣ:

	Бензинъ Бакинскій.	Нѣмецкій бензинъ изъ аптечнаго склада.	Русскій бензинъ изъ аптечнаго склада.	Нѣмецкій бензинъ изъ аптечнаго склада.
Удѣльн. вѣсъ при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.	0,72095	0,7129	0,7084	0,71107
Начало кипѣнія	59°—60°	59°—60°	56°—57°	55°
При перегонкѣ по способу Энглера перешло въ % по вѣсу до 70°	14,76	4,19	9,30	5,70
Удѣльн. вѣсъ при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.	0,6919	—	—	—
Между 70°—90°	65,79	46,78	37,10	51,75
Удѣльн. вѣсъ при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.	0,72015	0,6997	0,70235	0,70177
Между 90°—100° . . .	14,4	22,11	20,60	16,62
Удѣльн. вѣсъ при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.	0,74812	0,72398	0,7148	0,7239
Выше 100°.	3,40	25,78	31,35	23,90
Удѣльн. вѣсъ при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.	—	0,7499	0,7501	0,7465
Потеря въ % по вѣсу .	1,61	1,14	1,65	2,02

Изъ приведенныхъ данныхъ слѣдуетъ, что, во-первыхъ, во всѣхъ изслѣдованныхъ бензинахъ въ количественномъ отношеніи преобладаетъ часть, перегоняющаяся между 70°—90° и, во-вторыхъ, что

---

[1]) Работа эта была произведена въ 1896 г.

[2]) Veith. Erdöl u. seine Bearbeitung. Braunschweig *1892* (246).

русскіе бензины различнаго происхожденія рѣзко отличаются другъ отъ друга, какъ по удѣльн. вѣсу, такъ и по количеству погоновъ, ими даваемыхъ въ предѣлахъ опредѣленныхъ температуръ. Что касается температуры вспышки бензиновъ, то изслѣдованія мои въ этомъ направленіи показали, что бензины вспыхиваютъ и загораются даже при температурахъ, лежащихъ между—10° и—12°, что указываетъ на ихъ большую огнеопасность.

Изъ химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Испытаніе кіевскихъ продажныхъ керосиновъ.

Д. Кудиша.

Двадцать лѣтъ тому назадъ Б. Оглоблинъ [1]) подвергъ тщательному изслѣдованію кіевскіе продажные керосины. Такъ какъ съ тѣхъ поръ керосинъ, обращающійся въ продажѣ въ Кіевѣ, не былъ изслѣдованъ, то мнѣ казалось интереснымъ вновь заняться этимъ вопросомъ. Изслѣдованные мною керосины были Бакинскіе; американскій керосинъ совершенно не употребляется въ Кіевѣ, какъ это имѣло мѣсто еще въ 1880 г. Изъ изслѣдованныхъ мною керосиновъ одни были взяты изъ главныхъ складовъ (№ 1, № 4), другіе изъ бакалейныхъ лавокъ, расположенныхъ въ разныхъ частяхъ города (№ 2, 3, 5, 6). Всѣ керосины продавались подъ названіемъ «высшій сортъ», другихъ сортовъ въ продажѣ въ Кіевѣ не имѣется.

Для опредѣленія качествъ этихъ керосиновъ мною были опредѣлены удѣльный вѣсъ (вѣсовымъ способомъ), количество продуктовъ, полученныхъ при дробной перегонкѣ (по способу Энглера), температура вспышки (приборъ Абеля-Пенскаго), вязкость (по способу Энглера), температура замерзанія, содержаніе сѣры (по способу Энглера 1896 г.), окрашиваніе (колориметръ Вильсона-Лудольфа) и степень очистки.

Результаты, полученные мною, приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ:

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 12, 138.

№№	уд. вѣсъ	137°—150°	150°—200°	200°—270°	выше 270°	вязкость при 20° C.	вязкость при + I° C.	Температ. вспышки.
		Количество полученнаго перегона между						
		въ % по объему						
1	0,82300	5,5	32,0	47,5	15,0	1,0636	1,1954	32,5
2	0,82306	6,0	31,0	47,5	15,5	1,0636	1,1909	33,5
3	0,82302	5,5	32,0	47,5	15,0	1,0636	1,1909	34,5
4	0,82368	5,5	35,5	46,0	13,0	1,0727	1,200	34,5
5	0.82364	5,0	36,0	45,5	13,5	1,0727	1,200	36,0
6	0,82363	5,0	36,0	45,5	13,5	1,0727	1,205	36,0

Всѣ изслѣдованные керосины не давали твердыхъ продуктовъ при охлажденіи до—10° и даже—20°, окраска ихъ лежала между *Wld* и *IR* по колориметру Вильсона-Лудольфа; они содержали сѣры 0,005%—0,0045%; легко и вполнѣ растворялись въ абсолютномъ спиртѣ и выдерживали пробу на полноту очистки.

На основаніи вышеуказанныхъ данныхъ нужно заключить, что всѣ изслѣдованные керосины очень близки между собою по своимъ достоинствамъ и вполнѣ соотвѣтствуютъ тѣмъ даннымъ, которыя установлены для хорошаго керосина.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Дѣйствіе перекиси водорода на углекислыя соли.

П. Казанецкаго.

Въ настоящей работѣ я имѣлъ въ виду выяснить строеніе продуктовъ, получаемыхъ при дѣйствіи перекиси водорода на углекислыя соли. Съ этой цѣлью я взялъ по предложенію проф. П. Г. Меликова предметомъ изученія дѣйствіе перекиси водорода на углекислую соль аммонія.

Свѣжеприготовленная углекислая соль аммонія, взятая въ количествѣ 5 гр., была растворена въ 40 куб. сант. 20% перекиси водорода. Къ этому раствору, охлажденному льдомъ, прибавлялось 5 куб. сант. насыщеннаго при 0° воднаго раствора амміака; при прибавленіи къ такому раствору охлажденнаго спирта (2—3 объема) выпадалъ бѣлый кристаллическій осадокъ, который былъ отфильтрованъ чрезъ воронку, окруженную льдомъ, промытъ холоднымъ спир-

томъ и эфиромъ. Воздушносухая соль представляетъ кристаллы ромбической системы, легко растворима въ водѣ, при чемъ подвергается почти полному распаденію на перекись водорода и углекислую соль аммонія.

Перекись водорода, образующаяся при этомъ гидролизѣ, извлекается эфиромъ. Такое распаденіе на углекислую соль и перекись водорода обусловливаетъ при двойномъ разложеніи съ хлористымъ баріемъ и хлористымъ кальціемъ образованіе углекислаго барія и углекислаго кальція и перекиси водорода. Къ водному раствору полученной соли я прибавлялъ хлористаго барія и хлористаго кальція; полученные осадки были отфильтрованы, промыты нѣсколько разъ водой; фильтраты обнаруживали реакцію на перекись водорода, осадки-же послѣ дѣйствія слабой сѣрной кислоты не давали реакціи на перекись водорода.

При раствореніи соли слышенъ сильный запахъ амміака; растворъ ея при обыкновенной температурѣ довольно постояненъ, при нагрѣваніи же постепенно разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. Для анализа я бралъ соль воздушносухую, высушенную при температурѣ въ 0°, такъ какъ при обыкновенной температурѣ соль начинаетъ разлагаться съ выдѣленіемъ кислорода и амміака.

Въ виду того, что эта соль очень легко разлагается, я не разсчитывалъ получить вполнѣ точные результаты и довольствовался числами приблизительными.

Результаты анализа даютъ возможность выразить соль такой формулой:

$$\begin{matrix} NH_4{-}O{-}O \\ NH_4{-}O \end{matrix}\!>\!C=O+2\,H_2O.$$

Результаты анализа:

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,2550 гр. соли; на титрованіе пошло 34 куб. сант. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, что составляетъ 0,0276 гр. или 10,82% кислорода.

Для опредѣленія амміака взято 0,9355 гр. соли, на титрованіе пошло 131 куб. сант. $^1/_{10}$ KOH, что составляетъ 0,2227 гр. или 23,8% амміака.

Углекислота опредѣлялась вытѣсненіемъ ея изъ соли сѣрной кислотой и поглощеніемъ титрованнымъ растворомъ ѣдкаго кали.

Для опредѣленія углекислоты взято 0,6015 гр. соли, на титрованіе пошло 87 куб. сант. $^1/_{10}$ KOH, что составляетъ 0,1914 гр. или 31,82% углекислоты.

Получено:		Вычислено:	
O(акт.)	10,82%	O(акт.)	10,81%
NH_3	23,8%	NH_3	22,97%
CO_2	31,82%	CO_2	29,73%

$M = 148.$

Для рѣшенія вышепоставленной задачи я изслѣдовалъ натріевую соль, полученную С. М. Танатаромъ [1]) дѣйствіемъ перекиси водорода на соду. Соль эта растворяется въ водѣ, при чемъ эфиръ изъ раствора извлекаетъ почти все количество перекиси водорода, а слѣдовательно при дѣйствіи воды и она распадается на перекись водорода и соду. Этимъ распаденіемъ можно объяснить, что при двойномъ разложеніи этой соли съ хлористымъ баріемъ или съ хлористымъ кальціемъ образуются углекислыя соли барія или кальція и перекись водорода.

На основаніи этихъ изслѣдованій можно придти къ заключенію, что продукты дѣйствія перекиси водорода на углекислыя соли представляютъ соединенія, въ которыхъ по одному водороду воднаго остатка угольной кислоты замѣщены остатками перекиси металловъ— натрія и аммонія. Каліевая соль над-угольной кислоты, полученная при электролизѣ Констамомъ, — рѣзко отличается отъ продуктовъ дѣйствія перекиси водорода на соду. Настоящая натріевая соль над-угольной кислоты блѣдно-голубаго цвѣта и при дѣйствіи воды на холоду быстро разлагается съ выдѣленіемъ свободнаго кислорода.

30-го января 1902 года.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Отношеніе перекиси водорода къ солямъ фосфорной кислоты.

Г. И. Петренко.

На XI съѣздѣ естествоиспытателей и врачей въ засѣданіи химическаго общества мною было сообщено, что при дѣйствіи 11°/₀ перекиси водорода на $(NH_4)_3PO_4$ и Na_3PO_4 получаются соединенія $(NH_4)_3PO_5$ и Na_3PO_6.

Настоящая замѣтка будетъ посвящена подробному описанію полученія названныхъ соединеній, ихъ свойствъ и выясненію ихъ строенія.

Средняя натріевая соль фосфорной кислоты получалась мною изъ Na_2HPO_4 прибавленіемъ къ ней избытка NaOH ($1^1/_2$ част.

---

[1]) Berl. Ber. 32, 1544.

NaOH на 1 част. Na_2HPO_4). Полученная такимъ образомъ соль растворялась въ избыткѣ 11% перекиси водорода въ стаканѣ, который былъ помѣщенъ въ ледяную воду. Спустя нѣкоторое время растворъ осаждался охлажденнымъ спиртомъ въ количествѣ 1—1½ объема. Послѣ прибавленія спирта растворъ мутился и изъ него при помѣшиваніи стеклянной палочкой на днѣ стакана выдѣлялось жидкое липковатое вещество. Большая часть раствора надъ этимъ веществомъ сливалась въ другой стаканъ, а къ оставшемуся веществу приливалось новое количество охлажденнаго спирта, послѣ чего вещество затвердѣвало и при растираніи превращалось въ кристаллическій осадокъ. Послѣдній былъ быстро отфильтрованъ подъ насосомъ на холоду, промытъ спиртомъ, а затѣмъ эфиромъ и въ воздушносухомъ состояніи былъ подвергнутъ анализу. При изслѣдованіи подъ микроскопомъ осадокъ оказался состоящимъ изъ кристалловъ одноклиномѣрной системы. Результатъ анализа слѣдующій:

1) Для опредѣленія кислорода взято вещества 0,2912, пошло $KMnO_4$—32,6 к. с. (1 к. с.=0,008 гр. O), что составитъ 8,95% кислорода активнаго.

1) Для опредѣленія натрія взято вещества 0,3565 гр., получено NaCl — 0,2007 гр., что дастъ 22,1% Na.

3) Для опредѣленія фосфора взято вещ. 0,5425 гр., получено $Mg_2P_2O_7$ — 0,189 гр., что составитъ 9,7% P.

По даннымъ анализа, отношеніе между P, O и Na выразится слѣдующими числами—1 : 1,8 : 3. Вещество это легко разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. Спустя нѣсколько дней опредѣленіе кислорода было снова сдѣлано и получено 7,2%. Отношеніе 1:1,8:3 между P, O и Na ближе всего отвѣчаетъ формулѣ $Na_3PO_6 + 6^1/_2 H_2O$.

Эта соль легко растворяется въ водѣ съ образованіемъ свободной H_2O_2; слѣдовательно, соль подвергается гидролитической диссоціаціи, въ чемъ убѣждаемся прямымъ опытомъ. Если водный растворъ соли Na_3PO_6 взболтать съ нейтральнымъ эфиромъ и затѣмъ эфирную вытяжку профильтровать два раза черезъ сухой фильтръ, то послѣдняя съ K_2CrO_4 и H_2SO_4 даетъ обильную реакцію на перекись водорода. Такое же отношеніе къ водѣ обнаруживаетъ перекись натрія. Na_3PO_6 съ солями серебра, кобальта и марганца показываетъ реакціи на H_2O_2. Затѣмъ было изучено отношеніе этой соли къ $BaCl_2$ и $CaCl_2$. Водный растворъ соли Na_3PO_6 осаждался избыткомъ хлористаго барія; полученный осадокъ быстро офильтровывался подъ насосомъ, промывался водой и былъ испытанъ на перекись водорода: при обработкѣ осадка разбавленной H_2SO_4 ни выдѣленія кислорода, ни образованія H_2O_2 не наблюдалось. Тоже

самое отношеніе обнаруживаетъ Na_3PO_6 къ $CaCl_2$. Осадокъ не показывалъ реакціи на H_2O_2; напротивъ, фильтраты показывали реакцію на перекись водорода.

На основаніи вышеизложеннаго необходимо допустить, что Na_3PO_6 есть соединеніе перекиси основанія съ фосфорной кислотой и вышеприведенной соли дать такое строеніе:

$$\begin{matrix} NaO_2 \searrow \\ NaO_2 \rightarrow PO + 6^1/_2 H_2O. \\ NaO \nearrow \end{matrix}$$

Что касается аммоніевой соли, то послѣдняя готовилась также, какъ и натріевая. Средняя соль $(NH_4)_3PO_4$, полученная при дѣйствіи избытка амміака на $(NH_4)_2HPO_4$, растворялась въ 11% перекиси водорода; растворъ осаждался охлажденнымъ до 0° спиртомъ. По прибавленіи спирта при помѣшиваніи стеклянной палочкой на днѣ стакана осаждалось кристаллическое вещество, которое послѣ отсасыванія подъ насосомъ и промыванія сначала спиртомъ, а потомъ эфиромъ, было подвергнуто анализу. При изслѣдованіи подъ микроскопомъ вещество оказалось состоящимъ изъ кристалловъ одноклиномѣрной и ромбической системы. Къ водѣ аммоніевая соль относится также, какъ и натріевая. Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

Опредѣленіе кислорода: взято 0,3742 гр. вещ., израсходовано 56,5 к. с. $KMnO_4$ (1 к. с.=0,0008 гр. 0), что составитъ 12,08% активнаго кислорода.

Опредѣеніе NH_3: навѣска 0,498 гр.; пошло $^1/_{10}$ H_2SO_4—63,7 к. с., что составитъ 21,94% NH_3.

Опредѣленіе P: навѣска 0,4405, получено $Mg_2P_2O_7$—0,224 гр., что дастъ 14,14% P.

Отношеніе между $P:O:NH_3$ по даннымъ анализа выражается числами 5 : 8 : 14. На воздухѣ соль разлагается съ потерей O и NH_3. Къ $BaCl_2$ и $CaCl_2$ аммоніевая соль относится подобно натріевой. Если бы отношеніе $P:O:NH_3$ было бы 5 : 10 : 15, то эмпирическій составъ соли выразился бы формулой $(NH_4)_3PO_6$. Повидимому, соль такого состава образуется, но теряя NH_3 и O, она превращается въ соль съ меньшимъ содержаніемъ O и NH_3. Отношенію $P:O:NH_3$, равному 5 : 8 : 14, отвѣчаетъ слѣдующая формула

$$3\begin{matrix} NH_4O_2 \searrow \\ NH_4O_2 \rightarrow PO \\ NH_4O \nearrow \end{matrix} + \begin{matrix} NH_4O_2 \searrow \\ NH_4O \rightarrow PO \\ NH_4O \nearrow \end{matrix} + \begin{matrix} NH_4O_2 \searrow \\ NH_4O \rightarrow PO \\ HO \nearrow \end{matrix} + 12H_2O$$

По отношенію къ активному кислороду строеніе аммонійной соли такое же, какъ и строеніе натріевой. Какъ я упомянулъ уже раньше,

соль эта легко разлагается, теряя O и NH_3. Сдѣланный анализъ соли спустя недѣлю послѣ перваго анализа далъ слѣдующій результатъ:

1) Опредѣленіе кислорода: навѣска 0,2932 гр., пошло $KMnO_4$ 40 к. с. (1 к. с.=0,0008 гр. O), что дастъ 12,65% активнаго кислорода.

2) Опредѣленіе аммiака: навѣска 0,406, пошло $^1/_{10}$ H_2SO_4 52,5 к. с., что составитъ 21,98% NH_3.

3) Опредѣленіе фосфора: навѣска 0,4035 гр., получено $Mg_2P_2O_7$—0,236, что дастъ 16,2% P.

Отношеніе P:O:NH_3 по даннымъ этого анализа выражается болѣе простыми числами, а именно 2:3:5. Этому отношенію удовлетворяетъ слѣдующая формула

$$\left.\begin{matrix} NH_4O_2 \\ NH_4O_2 \\ NH_4O \end{matrix}\right\rangle PO + \left.\begin{matrix} NH_4O_2 \\ NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\rangle PO + 3H_2O.$$

На основаніи всего вышеизложеннаго можно вывести слѣдующія заключенія:

1) Фосфорная кислота при дѣйствіи H_2O_2 не даетъ соотвѣтствующей надкислоты.

2) Фосфорная кислота соединяется съ перекисями металловъ, образуя солеобразныя соединенія, въ которыхъ основаніе замѣщено остаткомъ перекиси металла.

Работа сдѣлана по предложенію проф. П. Г. Меликова.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Отношеніе перекиси водорода къ нѣкоторымъ солямъ.

П. Г. Меликова.

Окисленныя соединенія, которыя получаются при дѣйствіи H_2O_2 на различныя соли и являются производными перекиси водорода, могутъ отличаться по своему строенію другъ отъ друга: во 1-хъ, они будутъ представлять соединенія надкислоты съ гидратомъ окиси металла, во 2-хъ, соединенія обыкновенной кислоты съ перекисями металловъ и, въ 3-хъ, наконецъ, соединенія надкислотъ съ перекисями металловъ.

Послѣднія соединенія были изслѣдованы мною совмѣстно съ Л. В. Писаржевскимъ и, какъ мнѣ кажется, намъ удалось доказать, что надкислоты способны соединяться съ перекисями металловъ и давать солеобразныя соединенія. Здѣсь не считаю нужнымъ повторять тѣ способы доказательствъ, которыми мы пользовались для выясненія строенія подобныхъ соединеній; укажу только, что по отношенію солей тѣхъ надкислотъ, которыя сами въ водѣ нерастворимы, примѣнялся гидратъ окиси алюминія для раздѣленія перекисей основанія и надкислотъ (соль над-урановой кислоты). По отношенію же къ солямъ тѣхъ надкислотъ, которыя отъ дѣйствія слабой H_2SO_4 не образуютъ перекиси водорода (надтитановая кислота), примѣнялся послѣдній реактивъ для рѣшенія вопроса о присутствіи въ соляхъ надтитановой кислоты перекисныхъ основаній (перекиси натрія и аммонія). Такими способами намъ удалось показать способность надкислотъ соединяться съ перекисями основаній и давать солеобразныя соединенія. Кромѣ этого, наши изслѣдованія привели насъ къ заключенію, что способность образовать надкислоты при дѣйствіи H_2O_2 связана съ положеніемъ элементовъ въ періодической системѣ Менделѣева: элементы, принадлежащіе къ четному ряду, образуютъ легко съ H_2O_2 надкислоты; между тѣмъ какъ элементы, принадлежащіе къ нечетному ряду, не образуютъ или образуютъ крайне непрочныя перекиси (перекись олова). Кромѣ этого, образованіе надкислотъ при дѣйствіи H_2O_2 находится въ зависимости отъ атомнаго вѣса: наибольшую способность образовать надкислоты проявляютъ тѣ элементы, атомный вѣсъ которыхъ наибольшій, а также тѣ, которые обладаютъ основными свойствами. Сравнивая надкислоты одного и того же ряда, напр. ванадія, ніобія и тантала, наиболѣе прочной надкислотой между ними является надтанталовая. Всѣ наши попытки получить надкислоты изъ элементовъ, принадлежащихъ къ нечетному ряду, имѣющихъ большой атомный вѣсъ, какъ напр. теллуръ, не увѣнчались успѣхомъ: ни сама теллуровая кислота, ни соли ея при дѣйствіи H_2O_2 не образуютъ соотвѣтствующей надкислоты.

Соли надкислотъ съ обыкновенными окисями извѣстны давно и изучены были впервые Пешаромъ при нагрѣваніи вольфраматовъ и молибдатовъ съ воднымъ растворомъ H_2O_2. Къ типу такихъ же солей относятся соли надборной кислоты. Хотя боръ принадлежитъ къ элементамъ съ небольшимъ атомнымъ вѣсомъ, тѣмъ не менѣе

---

[1]) C. R. 112. 1060 и Ann. Chim. Phys. [6] 28.

соли этой кислоты перекисью водорода окисляются и даютъ соли надборной кислоты. Это кажущееся отступленіе отъ вышеприведеннаго правила, по которому надкислоты при дѣйствіи H_2O_2 образуютъ элементы съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ, объясняется тѣмъ, что борная кислота сама обладаетъ отчасти основными свойствами и способностью играть иногда роль основанія. Не говоря о соединеніяхъ сѣрнокислаго бора, я укажу на наблюденіе Г. И. Петренко, произведенное въ нашей лабораторіи, по которому $B(OH)_3$ въ сухомъ видѣ изъ сухого фтористаго аммонія на холоду при растираніи выдѣляетъ обильно амміакъ. Доказательствомъ того, что надборнокислыя соли натрія и аммонія, впервые полученныя мною и Л. В. Писаржевскимъ, представляютъ сочетанія надборной кислоты съ окисью металловъ, служатъ слѣдующія наблюденія: во 1-хъ, надборная кислота образуетъ соли съ перекисью аммонія, какъ показалъ Г. Петренко; во 2-хъ, соль надборной кислоты, напр. $NaBO_3$, подвергается очень слабому распаденію на H_2O_2 и $NaBO_2$, вслѣдствіе чего соли надборной кислоты способны къ двойнымъ разложеніямъ съ $BaCl_2$, образуя надборный барій, а также съ $CaCl_2$.

Труднѣе рѣшить вопросъ о строеніи тѣхъ солей, которыя представляютъ соединеніе обыкновенной кислоты съ перекисями металловъ. По моему мнѣнію такого рода соли должны обнаруживать тѣ же свойства, какія присущи самимъ перекисямъ металловъ: они должны отъ дѣйствія воды почти цѣликомъ распадаться на H_2O_2 и соль окиси металла. Изученные Г. И. Петренко продукты окисленія фосфорнокислыхъ солей перекисью водорода показываютъ, что эти соединенія обладаютъ вышеприведенной особенностью: отъ дѣйствія воды распадаются почти окончательно на фосфорнокислыя соли и свободную перекись водорода, присутствіе которой доказывается тѣмъ, что она цѣликомъ извлекается эфиромъ. Аналогичные результаты получены П. В. Казанецкимъ при изученіи продуктовъ, получаемыхъ дѣйствіемъ H_2O_2 на углекислыя соли: высшіе продукты окисленія углекислыхъ солей также распадаются отъ дѣйствія воды на H_2O_2 и углекислыя соли.

Кислоты элементовъ съ небольшимъ атомнымъ вѣсомъ (угольная, сѣрная) образуютъ надкислоты только при электролизѣ ихъ солей. Соли надсѣрной, а также над-угольной (Констамъ) кислотъ, образующіяся при электролизѣ, представляютъ настоящія надкислоты.

Соли угольной кислоты, образующіяся при дѣйствіи H_2O_2, представляютъ углекислыя соли, въ которыхъ окись металла замѣщена перекисью металла.

На основаніи вышеприведеннаго я позволю сдѣлать слѣдующія заключенія:

1) При дѣйствіи H_2O_2 образуются надкислоты элементами съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ четнаго ряда.

2) Изъ типическихъ элементовъ образуетъ при дѣйствіи H_2O_2 надкислоту только боръ, элементъ съ амфигенными свойствами.

3) Типическіе элементы съ кислотными свойствами могутъ образовать соли надкислотъ только при электролизѣ солей.

Дѣйствіе перекиси водорода на соли ванадіевой и надванадіевой кислотъ.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗСЛѢДОВАНІЕ.

Л. Писаржевскаго.

Соли надванадіевой кислоты формулы MVO_4 были получены Шейеромъ [1]) по методу Пешара. Изслѣдованія Меликова [2]) и мои показали, что кромѣ этихъ солей, въ которыхъ отношеніе активнаго кислорода къ ванадію равно $O : V = 1 : 1$, существуютъ еще слѣдующія соли надванадіевой кислоты: $K_8V_5O_{26} + 2H_2O$; $K_4V_2O_{13} + 2^1/_2H_2O$ и $(NH_4)_4V_2O_{11}$; въ первой изъ нихъ отношеніе ванадія къ активному кислороду равно: $V : O = 1 : 1{,}9$; во второй $V : O = 1 : 3$ и въ третьей $V : O = 1 : 2$.

Наши изслѣдованія показали такимъ образомъ, что существуютъ болѣе богатыя активнымъ кислородомъ соли надванадіевой кислоты, чѣмъ полученныя Шейеромъ.

Для болѣе подробнаго изученія состоянія въ растворѣ солей надванадіевой кислоты и свободной кислоты я занялся физико-химическимъ изслѣдованіемъ этихъ соединеній.

Въ этой предварительной замѣткѣ я сообщаю результаты моихъ изслѣдованій каліевой соли надванадіевой кислоты формулы KVO_4.

I. Дѣйствіе перекиси водорода на KVO_3 въ водномъ растворѣ.

Этотъ опытъ, какъ и всѣ нижеслѣдующіе, производился въ калориметрѣ Бертело приблизительно при температурѣ $+8° — +10°$.

Водный эквивалентъ калориметра, термометра и экразера $= 4{,}79$.

---

[1]) A. Scheuer. Zeit. anorg. Chem. 16. 284.

[2]) P. Melikoff und S. Pissarjewsky. Zeit. anorg. Chem. 19. 405.

A. $KVO_3+H_2O_2$.

Смѣшивались въ калориметрѣ 250 к. с. водн. раств. KVO_3 (3,3 гр.), съ 250 к. с. водн. раств. H_2O_2 (0,82 гр. H_2O_2)

Измѣненіе температуры при реакціи $= +0{,}425^\circ$

или на частицу KVO_3 +8,971 кал.

B. $KVO_3+H_2O_2$.

Взято: 250 к. с. раств. KVO_3 (1,65 гр. KVO_3)

250 к. с. раств. H_2O_2 (0,41 гр. H_2O_2)

измѣненіе температуры при реакціи $= +0{,}215^\circ$

или на частицу KVO_3 +9,077 калорій.

Въ среднемъ изъ этихъ двухъ опытовъ на частицу KVO_3 +9,024 кал.

C. $KVO_3+2H_2O_2$

Взято: 250 к. с. раств. KVO_3 (3,802 гр.)

250 к. с. раств. H_2O_2 (1,88 гр.)

Измѣненіе температуры при реакціи $= +0{,}97^\circ$

или на частицу KVO_3 +17,772 кал.

D. $KVO_3+3^1/_2H_2O_2$

Взято: 250 к. с. раств. KVO_3 (1,65 гр.)

250 к. с. раств. H_2O_2 (1,43 гр.)

Измѣненіе температуры при реакціи $= +0{,}42^\circ$

или на частицу KVO_3 +17,731 кал.

E. $KVO_3+4H_2O_2$

Взято: 250 к. с. раств. KVO_3 (3,3 гр.)

250 к. с. раств. H_2O_2 (3,29 гр.)

Измѣненіе температуры при реакціи $= +0{,}83^\circ$

или на частицу KVO_3 +17,521 кал.

II. Дѣйствіе H_2O_2 на KVO_4

A. $KVO_4+H_2O_2$

Взято: 250 к. с. раств. KVO_4 (1,2 гр.)

250 к. с. раств. H_2O_2 (0,27 гр.)

Измѣненіе температуры при реакціи $= +0{,}054^\circ$

или на частицу KVO_4 +3,498 кал.

B. $KVO_4+4H_2O_2$

Взято: 250 к. с. раств. KVO_4 (3,65 гр.)

250 к. с. раств. H_2O_2 (3,24 гр.)

Измѣненіе температуры при реакціи $= +0{,}184^\circ$

или на частицу KVO_4 +3,918 кал.

III. Раствореніе KVO_3 въ водѣ.

Водный эквивалентъ калориметра, термометра и экразера = 6,12.

Взято: 300 к. с. воды

3,96 гр. KVO_3

Измѣненіе температуры при раствореніи $= -0{,}39^\circ$

или на частицу KVO_3 —4,171 кал.

IV. Раствореніе въ водѣ KVO_4

Взято: 300 к. с. воды
1,53 гр. KVO_4 Водн. экв. калор., терм. и экр.=6,12.
Измѣненіе температуры при раствореніи=—0,139°
или на частицу KVO_4 —4,269 кал.

Сопоставляя приведенныя выше термохимическія данныя для реакціи $KVO_3+nH_2O_2$, мы получаемъ слѣдующую таблицу:

Число частицъ KVO_3.	Число частицъ H_2O_2.	Тепловой эффектъ реакціи.
1	1	+ 9,024 кал.
1	2	+ 17,772 »
1	$3^1/_2$	+ 17,731 »
1	4	+ 17,521 »

Точно такія же отношенія я наблюдалъ при термохимическомъ изученіи дѣйствія H_2O_2 на молибденовую кислоту [1]), какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

Число частицъ H_2MoO_4	Число частицъ H_2O_2, реагирующихъ съ H_2MoO_4.	Тепловой эффектъ реакціи.
1	1	+ 8,084 кал.
1	2	+ 12,328 »
1	3	+ 12,328 »
1	5	+ 12,440 »

Мы видимъ изъ этихъ таблицъ, что при дѣйствіи H_2O_2 какъ на молибденовую кислоту, такъ и на KVO_3 наблюдаются слѣдующія отношенія: при дѣйствіи на 1 частицу KVO_3 или H_2MoO_4 одной частицы H_2O_2 выдѣляется нѣкоторое количество тепла, при дѣйствіи 2 частицъ H_2O_2 выдѣляется нѣкоторое другое количество тепла; затѣмъ при дальнѣйшемъ увеличеніи числа частицъ H_2O_2 тепловой эффектъ реакціи остается тотъ же, что и для двухъ частицъ H_2O_2.

Чтобы уяснить себѣ эти отношенія, обратимся къ изслѣдованіямъ Броде [2]) надъ дѣйствіемъ H_2O_2 на молибденовую кислоту. Броде на

---

[1]) Zeit. anorg. Chem. 24, 108.

[2]) Brode. Katalyse bei der Reacion zwischen H_2O_2 und HJ. Zeit. physik. Chem. 37 (*1901*) 300—302.

основаніи своихъ опытовъ взбалтыванія съ эфиромъ растворовъ, содержащихъ различныя количества молибденовой кислоты и перекиси водорода, слѣдовательно на основаніи распредѣленія свободной H_2O_2 между воднымъ растворомъ и эфиромъ приходитъ къ заключенію, что независимо отъ избытка H_2O_2 въ растворѣ всегда находится надмолибденовая кислота состава $MoO_3.2H_2O_2$, которая притомъ почти совсѣмъ не распадается въ водномъ растворѣ на H_2O_2 и MoO_3. Колориметрическіе опыты Броде приводятъ къ тому же выводу. Привожу для ясности таблицу этихъ опытовъ.

	Составъ раствора.	Степень окрашиванія раствора.
I	MoO_3; $^1/_2H_2O_2$	100
II	MoO_3; H_2O_2	130
III	MoO_3; $^3/_2H_2O_2$	90
IV	MoO_3; $2H_2O_2$	30

Какъ видно изъ этой таблицы, наиболѣе интенсивная окраска соотвѣтствуетъ соединенію MoO_3,H_2O_2, наиболѣе слабая—$MoO_3,2H_2O_2$; очевидно, говоритъ Броде, что въ растворѣ находятся различные комплексы (соединенія MoO_3 съ H_2O_2) и изъ нихъ содержащіе большее количество H_2O_2 менѣе интенсивно окрашены.—При разбавленіи этихъ растворовъ (I, II, III и IV) водою интенсивность окраски уменьшается; еслибы это уменьшеніе зависѣло отъ распаденія надмолибденовой кислоты на перекись водорода и молибденовую кислоту, то при растворѣ III должно бы сначала при разбавленіи происходить увеличеніе интенсивности окраски, ибо находящійся тутъ комплексъ $MoO_3.2H_2O_2$ сначала долженъ распадаться на MoO_3,H_2O_2 и H_2O_2. По мнѣнію Броде, уменьшеніе интенсивности окраски при разбавленіи нужно приписать электролитической диссоціаціи: іонъ надмолибденовой кислоты безцвѣтенъ, тогда какъ не диссоціированная надмолибденовая кислота окрашена въ желтый цвѣтъ. Мои термохимическіе опыты надъ дѣйствіемъ H_2O_2 на молибденовую кислоту Броде считаетъ убѣдительнымъ доказательствомъ того, что надмолибденовая кислота въ растворѣ не распадается на MoO_3 и перекись водорода, ибо если бы хотя 10% ея было разложено, то дальнѣйшее прибавленіе перекиси водорода къ раствору $MoO_3.2H_2O_2$ должно было бы вызвать выдѣленіе тепла (смотри выше таблицу дѣйствія H_2O_2 на MoO_3), какъ это я наблюдалъ для вольфрамовой кислоты,

при которой увеличеніе концентраціи H_2O_2, реагирующей съ H_2WO_4, вызываетъ постоянно увеличеніе выдѣляющагося при реакціи тепла, какъ это видно изъ нижеслѣдующей таблицы: [1])

Реакція: $H_2WO_4 + nH_2O_2$.		
Число частицъ H_2WO_4.	Число частицъ H_2O_2.	Тепловой эффектъ реакціи.
1	1	+ 0,889 кал.
1	2	+ 1,536 »
1	3	+ 2,001 »
1	4	+ 2,728 »
1	5	+ 3,233 »
1	6	+ 3,335 »
1	10	+ 3,466 »

Изъ этихъ опытовъ видно, что надвольфрамовая кислота въ значительной степени разложена въ растворѣ на вольфрамовую и перекись водорода и только въ присутствіи большого избытка перекиси водорода можно получить почти не диссоціированную на H_2WO_4 и H_2O_2 надвольфрамовую, ибо, какъ видно изъ таблицы, только начиная съ 5 частицъ H_2O_2 тепловой эффектъ реакціи мало измѣняется.

Изъ всего вышесказаннаго видно, что термохимическія изслѣдованія дѣйствія перекиси водорода при образованіи такъ называемыхъ надкислотъ могутъ служить указаніемъ на состояніе этихъ надкислотъ въ растворѣ.

Такъ какъ термическій эффектъ дѣйствія различныхъ количествъ H_2O_2 на KVO_3 совершенно аналогиченъ дѣйствію перекиси водорода на молибденовую кислоту, то очевидно, что, кромѣ соли надванадіевой кислоты состава KVO_4, существуетъ еще въ растворѣ комплексъ $KVO_3 . 2H_2O_2$.

Что касается соли надванадіевой кислоты KVO_4, изслѣдованной Шейеромъ, то ее нельзя считать двойнымъ соединеніемъ перекиси водорода и KVO_3, т. е. $KVO_3 . H_2O_2$, получающимся по уравненію:

$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_3 . H_2O_2,$$

[1]) Zeit. anorg. Chem. 24, 114.

а нужно принять, что это есть соединеніе формулы KVO_4, получающееся по уравненію:

$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O,$$

ибо на это указываютъ анализы Шейера, данныя которыхъ вполнѣ согласуются въ вычисленными для KVO_4 и очень разнятся отъ теоретически вычисленныхъ для $KVO_3.H_2O_2$ (первая соль должна быть безводной, — вторая содержитъ 10,47% воды).

Если мы теперь изъ теплоты реакціи:

$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O + 9{,}024 \text{ кал.}$$

вычтемъ

$$-(H_2O_2 = H_2O + O + 23{,}100 \text{ кал.})$$

то получимъ

$$KVO_3 + O = KVO_4 - 14{,}076 \text{ кал.}$$

т. е. при образованіи въ водномъ растворѣ KVO_4 изъ KVO_3 и кислорода поглощается 14,076 кал.

Что касается второго продукта дѣйствія H_2O_2 на KVO_3, именно $KVO_3.2H_2O_2$, то, на основаніи вышесказаннаго, онъ не можетъ быть двойнымъ соединеніемъ формулы: $KVO_3.2H_2O_2$, и его нужно считать либо двойнымъ соединеніемъ, получающимся по уравненію:

$$KVO_3 + 2H_2O_2 = KVO_4 . H_2O_2 + H_2O,$$

либо солью состава KVO_5, получающейся по уравненію:

$$KVO_3 + 2H_2O_2 = KVO_5 + 2H_2O$$

По аналогіи съ образованіемъ KVO_4 изъ KVO_3 и перекиси водорода, протекающимъ по уравненію:

$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O,$$

можно было бы предположить, что и здѣсь образуется KVO_5, а не $KVO_4.H_2O_2$, но аналогія, какъ сказалъ Дарвинъ, часто бываетъ обманчивымъ вожатымъ; поэтому вопросъ этотъ пока можно считать открытымъ.

Въ настоящее время я занятъ физико-химическимъ изслѣдованіемъ надванадіевыхъ солей и свободной надванадіевой кислоты и я надѣюсь, что это изслѣдованіе поможетъ мнѣ выяснить вопросъ о строеніи соединенія $KVO_4.H_2O_2$. Кромѣ того, я въ настоящее время занятъ физико-химическимъ изслѣдованіемъ надтитановой кислоты и ея солей, а также и другихъ надкислотъ, полученныхъ и изслѣдованныхъ Меликовымъ и мною.

Выводы:

1) При дѣйствіи различныхъ количествъ перекиси водорода въ водномъ растворѣ на KVO_3 получаются термическіе эффекты, приведенные въ нижеслѣдующей таблицѣ:

Число частицъ KVO_3.	Число частицъ H_2O_2.	Тепловой эффектъ реакціи.
1	1	+ 9,024 кал.
1	2	+ 17,772 »
1	$3^1/_2$	+ 17,731 »
1	4	+ 17,521 »

2) При образованіи въ водномъ растворѣ KVO_4 изъ KVO_3 и кислорода поглощается 14,176 кал. по уравненію:

$$KVO_3 + O = KVO_4 - 14,076 \text{ кал.}$$

3) Кромѣ соединенія KVO_4, въ которомъ V:O (активному) = 1:1, въ водномъ растворѣ существуетъ еще высшая степень окисленія (V:O = 1:2), которая либо представляетъ собою двойное соединеніе формулы $KVO_4.H_2O_2$, либо есть соль формулы KVO_5.

4) Термохимическое изученіе реакцій образованія въ водномъ растворѣ надкислотъ при дѣйствіи различныхъ количествъ перекиси водорода на соотвѣтствующія кислоты можетъ дать указаніе на состояніе этихъ надкислотъ въ растворѣ: зная тепловые эффекты дѣйствія различныхъ количествъ H_2O_2 на одно и то же количество кислоты (или окиси) можно судить о томъ, распадается ли въ растворѣ полученная надкислота (перекись) на кислоту (окись) и перекись водорода, или нѣтъ.

5) Какъ соединеніе $KVO_4H_2O_2$, такъ и высшая степень окисленія молибденовой кислоты $MoO_32H_2O_2$ не распадаются въ растворѣ на перекись водорода и соотвѣтствующую кислоту (KVO_3 въ первомъ случаѣ и MoO_3 во второмъ), тогда какъ надвольфрамовая кислота въ водномъ растворѣ въ значительной степени разложена на перекись водорода и вольфрамовую кислоту.

Лейпцигъ, 22 января 1902 года.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

О дѣйствіи брома на метилтриметиленъ въ отсутствіи свѣта.

Н. Я. Демьянова.

По отношенію къ брому полиметиленовые углеводороды рѣзко отличаются между собою по той легкости, съ которой они вступаютъ въ реакцію съ этимъ реагентомъ. Тогда какъ гексаметиленъ и пентаметиленъ трудно поддаются дѣйствію этого реагента, напротивъ триметиленъ, метилтриметиленъ и особенно диметилтриметиленъ по опытамъ Г. Г. Густавсона [1]) и триметилтриметилены по опытамъ Н. Д. Зелинскаго [2]) реагируютъ съ нимъ очень легко. На легкости и ходѣ этой реакціи отзываются и условія реакціи. Въ однихъ условіяхъ, напримѣръ, при содѣйствіи свѣта триметиленъ даетъ почти исключительно нормальный продуктъ присоединенія: бромистый триметиленъ, въ другихъ, напр., въ отсутствіи свѣта рядомъ съ главнымъ нормальнымъ продуктомъ появляется и бромистый пропиленъ. Если для триметилена и въ отсутствіи свѣта нормальное теченіе реакціи можно признать преобладающимъ, то для диметилтриметилена до сихъ поръ и признаковъ нормальнаго теченія реакціи обнаружить не удалось, такъ какъ здѣсь преобладающимъ является другой бромюръ, именно $CH_3CHBr{-}CBr{<}^{CH_3}_{CH_3}$.

Помимо того интереса, который изученіе простѣйшихъ полиметиленовыхъ углеводородовъ представляетъ съ точки зрѣнія познанія устойчивости простѣйшихъ циклическихъ системъ и могущихъ отсюда быть выведенными слѣдствій о природѣ углероднаго сродства, эти вопросы имѣютъ еще и другое значеніе,—они важны для пониманія реакцій и разъясненія строенія важнаго класса природныхъ соединеній — терпеновъ, во многихъ представителяхъ которыхъ мы должны признать присутствіе простѣйшихъ цикловъ.

Получивъ метилтриметиленъ, я изучилъ и отношеніе его къ брому подробно и въ большемъ размѣрѣ на свѣтѣ и кратко и съ

---

[1]) Извѣстія Императорской Академіи Наукъ, *1900*, 13, 457, № 4.

[2]) Ж. Р. Х. О. 33, *1901*, 655.

малыми количествами въ отсутсвіи свѣта. Въ первомъ случаѣ образуется нормальный продуктъ $CH_3CHBr—CH_2—CH_2Br$, во второмъ— продукты не были выдѣлены, но было замѣчено, что «замѣщеніе совершается, повидимому, въ большемъ размѣрѣ, чѣмъ на свѣтѣ» [1]. Въ настоящее время я рѣшилъ повторить опыты дѣйствія брома на метилтриметиленъ въ отсутствіи свѣта. Болѣе подробное изученіе этой реакціи представлялось желательнымъ еще и съ другой стороны, именно въ связи съ вопросомъ о полученіи псевдобутилена при дѣйствіи сѣрной кислоты на изобутиловый алкоголь. Вопросъ этотъ возникъ тотчасъ же, какъ только мною были сообщены свойства метилтриметилена. Тогда же Д. П. Коноваловымъ [2] было указано, что вопросъ о псевдобутиленѣ подлежитъ провѣркѣ и такъ какъ переходъ въ изобутиловый спиртъ не можетъ служить болѣе доказательствомъ, то единственнымъ доказательствомъ того, что въ изученномъ имъ углеводородѣ не могло заключаться значительныхъ количествъ метилтриметилена онъ считалъ температуру кипѣнія полученнаго имъ бромюра 156°—157°. Возможность присутствія метилтриметилена въ углеводородѣ, получаемомъ по способу Пюшо, отрицалась и И. Л. Кондаковымъ на двухъ основаніяхъ,—«во-первыхъ, на основаніи того, что реакція присоединенія галоидовъ къ олефинамъ отличается по своей быстротѣ и энергіи отъ реакцій присоединенія галоидовъ къ полиметиленовымъ углеводородамъ и, во-вторыхъ, на основаніи того, что продукты присоединенія галоидовъ къ полиметиленовымъ углеводородамъ кипятъ выше соотвѣтственныхъ имъ олефиновыхъ производныхъ». Изслѣдованіями Г. Г. Густавсона надъ диметилтриметиленомъ приведенныя выше основанія разрушены. И по быстротѣ и энергіи реакціи съ бромомъ диметилтриметиленъ примыкаетъ къ этиленовымъ углеводородамъ и бромюръ получается отвѣчающій другому углеводороду — триметилэтилену.

Принимая это во вниманіе, надлежало принять возможность образованія при дѣйствіи брома на метилтриметиленъ въ отсутствіи свѣта бромюра $CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$ и, если бы обнаружилось, что бромюръ этотъ является преобладающимъ продуктомъ реакціи, являлось бы вполнѣ вѣроятнымъ допущеніе, что углеводородъ, образующійся изъ изобутиловаго спирта и дающій бромюръ, кипящій 156°—157°, можетъ заключать значительныя количества метилтри-

---

[1]) О дѣйствіи азотистой кислоты на три, тетра и пентаметилендіаминъ и о метилтриметиленѣ. Н. Демьянова, стр. 59—60.

[2]) Ж. Р. Х. О. **26**, *1894*, 159.

метилена. Руководствуясь этими соображеніями, мною и поставлены были опыты, къ описанію которыхъ перехожу.

Бромюръ CH_3—$CHBr$—CH_2—CH_2Br былъ приготовленъ, какъ и прежде, изъ алдоля. Кипѣлъ онъ очень постоянно при 172°—173° при 735 мм. Изъ него, какъ и ранѣе, приготовленъ былъ углеводородъ, которымъ былъ наполненъ газометръ вмѣстимостью въ $4^1/_4$ литра. Въ газометръ введено было въ видѣ раствора 2 гр. $KMnO_4$. Такое количество взято было на основаніи указаній прежнихъ опытовъ о содержаніи въ углеводородѣ легко окисляемыхъ хамелеономъ примѣсей. Въ соприкосновеніи съ хамелеономъ углеводородъ оставался при частомъ взбалтываніи около сутокъ (21 часъ). По прошествіи этого времени, въ газометрѣ оставался еще частью неизмѣненный хамелеонъ. Газъ изъ газометра пропускался черезъ промывалку Вальтера, наполненную хамелеономъ, въ избытокъ чистаго брома, находящагося въ стклянкѣ, помѣщенной въ ванночкѣ съ водой и защищенной отъ свѣта. Изъ стклянки съ бромомъ газъ проходилъ черезъ стклянку съ растворомъ ѣдкаго кали во второй газометръ. Газъ пропускался весьма медленно и при этомъ поглощеніе было довольно полное, такъ что во второмъ газометрѣ собралось лишь около 250 куб. с. газа. Въ стклянкѣ съ бромомъ находился бромюръ, который освобождался отъ избытка брома промываніемъ слабымъ растворомъ щелочи и водою. Бромюра получено было около 25 гр. изъ 4 литр. газа. Высушенный хлористымъ кальціемъ бромюръ фракціонировался съ дефлегматоромъ, при чемъ получены такія фракціи:

I 90°—100°. Подвижная жидкость. Фракція небольшая.
II 100°—150° } Небольшія.
III 150°—170° }
IV 170°—174°. Главная, весьма преобладающая надъ остальнымъ.
V 174°—185°. Довольно значительная.
VI Остатокъ въ колбочкѣ, примѣрно столько, какъ V порція.

Остатокъ этотъ былъ перегнанъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, при чемъ перешелъ весь безъ остатка.

Для сужденія о составѣ полученныхъ продуктовъ было опредѣлено содержаніе брома въ порціяхъ I, IV и высшей порціи VI, перегнанной подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Такой выборъ былъ сдѣланъ на томъ основаніи, что другія фракціи по незначительной величинѣ и непостоянству температуръ кипѣнія видимо являлись промежуточными. При опредѣленіяхъ брома по Каріусу получены такіе результаты:

I. 1)	0,3272 гр.	вещества дали	0,4552 гр. AgBr,	что отвѣчаетъ	0,1937 гр. Br.
2)	0,2170 гр.	» »	0,3044 гр.	» » »	0,1295 гр. Br.
IV.	0,2340 гр.	» »	0,4076 гр.	» » »	0,1734 гр. Br.
VI. 1)	0,3689 гр.	» »	0,6998 гр.	» » »	0,2977 гр. Br.
2)	0,2796 гр.	» »	0,5310 гр.	» » »	0,2260 гр. Br.

Отсюда находимъ въ %			Вычислено для	
	1.	2.	C_4H_9Br	C_4H_7Br
I	Br = 59,19	59,68	58,39	59,26
			Вычислено для $C_4H_8Br_2$	
IV	Br = 70,07	—	70,04%	
	1.	2.	Вычислено для $C_4H_7Br_3$	
VI	Br = 80,72	80,83	81,35%	

Сопоставляя найденные при опредѣленіи брома результаты, можно придти къ заключенію, что и въ отсутствіи свѣта главнымъ продуктомъ реакціи является нормальный продуктъ $CH_3—CHBr—CH_2—CH_2Br$, составляющій большую IV порцію. Въ первой порціи находится продуктъ съ однимъ атомомъ брома. Но будетъ ли это продуктъ замѣщенія $CH_3—CBr<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$, образованіе котораго при дѣйствіи Br на метилтриметиленъ, заключающій группу CH, не лишено вѣроятности, или продуктъ присоединенія бромистаго водорода къ метилтриметилену или смѣсь того и другого, при малыхъ количествахъ, въ которыхъ онъ образуется и при трудности отдѣленія отъ другихъ продуктовъ сказать опредѣленно трудно, хотя допущеніе, что продуктъ этотъ есть обромленный метилтриметиленъ, кажется вѣроятнымъ. Въ порціи VI содержится очевидно продуктъ съ тремя атомами брома $C_4H_7Br_3$ и, такъ какъ для анализа взята была самая высшая порція, то можно сказать, что продуктовъ, содержащихъ болѣе трехъ атомовъ брома, уловить и даже встрѣтить указаній на ихъ присутствіе не удалось.

Переходя къ вопросу о происхожденіи продукта съ тремя атомами брома, можно высказать лишь то, что изъ нормальнаго продукта присоединенія $CH_3CHBrCH_2CH_2Br$ онъ не образовался. Это показано было особымъ опытомъ, въ которомъ я оставлялъ при взбалтываніи эквивалентныя количества (10 гр.) $CH_3CHBr—CH_2CH_2Br$, чистаго брома и $^1/_2$ куб. с. H_2O въ стклянкѣ въ отсутствіи свѣта и при перегонкѣ не обнаружилъ и слѣдовъ образованія выше кипящихъ порцій, а нашелъ неизмѣненный $CH_3CHBr—CH_2—CH_2Br$. Наиболѣе вѣроятнымъ представляется допущеніе, что продуктъ $C_4H_7Br_3$ образовался присоединеніемъ брома къ C_4H_7Br.

Такимъ образомъ, реакція брома на метилтриметиленъ въ главныхъ направленіяхъ можетъ быть выражена уравненіями:

$$CH_3-CH\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} + Br_2 = CH_3-CHBr-CH_2-CH_2Br$$

$$CH_3-CH\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} + Br_2 = CH_3-CBr\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} + HBr$$

$$CH_3-CBr\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} + Br_2 = CH_3CBr_2-CH_2-CH_2Br$$

Сопоставляя отношеніе къ брому метилтриметилена съ отношеніемъ къ тому же реагенту триметилена и диметилтриметилена, легко видѣть, что реакція метилтриметилена отвѣчаетъ его промежуточному положенію, такъ какъ и для него, какъ для триметилена, образованіе нормальнаго продукта является преобладающимъ.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета. Отдѣленіе проф. В. В. Марковникова.

Изъ области циклическихъ соединеній.

136. О дициклогексилѣ и диметилдициклогексилѣ.

Н. Курсанова.

Изъ динафтеновъ, — т. е. углеводородовъ общей формулы $(C_mH_{2m-1})_2 = C_nH_{2n-2}$, молекула которыхъ состоитъ изъ двухъ связанныхъ между собою нафтеновыхъ остатковъ, — извѣстны: диоктонафтенъ $(C_8H_{15})_2$ съ т. к. 271,5°—274,5° [1]) и диментилъ $(C_{10}H_{19})_2$ съ т. пл. 105,5°—106° [2]). Въ настоящее время къ углеводородамъ этого типа мы можемъ прибавить дициклогексилъ $(C_6H_{11})_2$ и диметилдициклогексилъ $(CH_3 . C_6H_{10})_2$, вкратцѣ описанные мною уже ранѣе [3]).

---

[1]) Ижевскій, Ж. Р. Х. О. 20, 117, (2).

[2]) Курсановъ, Ж. Р. Х. О. 33, 289.

[3]) Ж. Р. Х. О. 30, 235, (2) и 32, 1, (2).

Исходнымъ матеріаломъ для полученія **дициклогексила**

```
        CH2          CH2
       /   \        /   \
   CH2   CH — CH   CH2
    |     |     |      |
   CH2   CH2   CH2   CH2
       \   /        \   /
        CH2          CH2
```

служилъ гексаметиленъ C_6H_{12} съ т. к. 80° — 82°, выдѣленный изъ кавказской нефти и очищенный по способу, описанному Вл. В. Марковниковымъ[1]): изъ него охлореніемъ влажнымъ хлоромъ былъ приготовленъ хлоридъ $C_6H_{11}Cl$, который послѣ тщательной фракціонировки переведенъ въ іодидъ $C_6H_{11}J$ нагрѣваніемъ съ избыткомъ дымящей іодистоводородной кислоты до 120°— 130°. Къ двойному противъ теоріи количеству натрія въ проволокѣ было прилито 50 гр. чистаго іодциклогексана въ растворѣ двойного объема свѣжеприготовленнаго абсолютнаго эфира, и смѣсь кипятилась 12—15 ч. на водяной банѣ. Затѣмъ продуктъ реакціи былъ извлеченъ эфиромъ и послѣ отгонки эфира фракціонировался. При $H = 752$ мм. были получены три фракціи:

80° — 85° — 4 гр.
85° — 230° — очень мало
230° — 238° — 14 гр.

Первая фракція состояла изъ гексанафтилена C_6H_{10} съ примѣсью циклогексана. При окисленіи хамелеономъ по способу Вагнера она дала ортогексаметиленгликолъ $C_6H_{10}(OH)_2$, который послѣ очистки кристаллизаціей плавился при 99°—100° и оказался тождественнымъ съ гликоломъ, полученымъ Вл. В. Марковниковымъ изъ чистаго гексанафтилена [2]). Неокислившійся хамелеономъ циклогексанъ былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, обработанъ сѣрноазотной смѣсью для окончательнаго удаленія нафтилена и перегнанъ надъ металлическимъ натріемъ. При $H = 756$ мм. онъ кипѣлъ при 80° — 82°.

Главная фракція 230° — 238°, какъ показала проба бромомъ, кромѣ дициклогексила содержала небольшую примѣсь непредѣльныхъ соединеній (вѣроятно, продуктовъ конденсаціи нафтилена). Передъ окончательной фракціонировкой она была очищена сѣрноазотной смѣсью сначала при 0°, а затѣмъ при обыкновенной температурѣ.

---

[1]) Lieb. Ann. 301, 154.
[2]) Ж. Р. Х. О. 30, 174.

Отдѣленный отъ сѣрноазотной смѣси, промытый и высушенный углеводородъ кипятился нѣкоторое время съ металлическимъ натріемъ, послѣ чего при H=752 мм. онъ весь въ количествѣ 10 гр. перегнался при 234°—236°, главнымъ образомъ при 235°. Удѣльный вѣсъ дициклогексила: вѣсъ воды при 0°=0,8830 гр.; вѣсъ углеводорода при 0°=0,7750 гр.; вѣсъ углеводорода при 20°=0,7633 гр. $d^0_0 = 0,8777$; $d^{20}_0 = 0,8644$.

Анализы.

1) Углеводорода взято 0,2008 гр. Получено:
CO_2 — 0,6366 гр.; H_2O — 0,2402 гр.
2) Углеводорода взято 0,1533 гр. Получено:
CO_2 — 0,4863 гр.; H_2O — 0,1841 гр.

	Найдено: I.	II.	Вычислено для $C_{12}H_{22}$:
C	86,46%	86,51%	86,75%
H	13,29%	13,34%	13,25%

При дѣйствіи натрія на эфирный растворъ хлоргексаметилена образуется главнымъ образомъ низшая фракція—гексанафтиленъ и циклогексанъ и очень мало дициклогексила. Реакція начинается при обыкновенной температурѣ, съ саморазогрѣваніемъ; подъ конецъ колба нагрѣвалась 3 часа на водяной банѣ. Изъ продуктовъ реакціи, по предыдущему, былъ выдѣленъ дициклогексилъ съ т. к. 234°—236°. Изъ 30 гр. хлорциклогексана его получено 2 гр., что отвѣчаетъ 10% противъ теоріи. Хлорциклогексанъ безъ растворителя реагируетъ съ натріемъ съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла, такъ что жидкость бурно закипаетъ. Реакція велась при охлажденіи ледяной водой и закончена при нагрѣваніи на водяной банѣ. Но такое видоизмѣненіе реакціи точно также даетъ очень плохіе выходы дициклогексила.

Дициклогексилъ представляетъ маслообразную жидкость съ очень слабымъ запахомъ. Въ смѣси снѣга съ солью онъ сполна застываетъ въ кристаллическую массу. Щелочной растворъ хамелеона и сѣрно-азотная смѣсь на него не дѣйствуютъ. Дымящая азотная кислота растворяетъ его весьма медленно: въ цилиндрѣ были оставлены стоять при частомъ взбалтываніи 0,6 к. ст. дициклогексила и 5 к. ст. азотной кислоты уд. вѣса 1,535; черезъ 48 часовъ стоянія при комнатной температурѣ растворилась 0,1 к. сант. углеводорода. Дициклогексилъ окрашивается ничтожнымъ количествомъ паровъ брома. При дѣйствіи брома въ присутствіи бромистаго алюминія получается смолообразный бромидъ.

Диметилдициклогексилъ $(CH_3.C_6H_{10})_2$ былъ приготовленъ тѣмъ же способомъ. Исходнымъ матеріаломъ служилъ метилциклогексанонъ $CH_3.C_6H_9O$ (изъ пулегона), который натріемъ во влажномъ эфирномъ растворѣ былъ возстановленъ въ соотвѣтствующій алкоголь $CH_3.C_6H_{10}OH$. 50 гр. метилциклогексанола въ теченіе 24 часовъ нагрѣвались въ запаянныхъ трубкахъ до 100° съ 500 гр. іодистоводородной кислоты удѣльнаго вѣса d=1,96. Полученный такимъ образомъ іодидъ $CH_3.C_6H_{10}J$ почти весь перегнался при $H = 30$ мм. при 97°—99° и вращалъ плоскость поляризаціи вправо α_D для 10 сант. $= + 2°15'$.

Іодистый метилциклогексанъ относится къ натрію совершенно также, какъ іодциклогексанъ. 50 гр. его въ растворѣ двойного объема абсолютнаго эфира кипятились 10 часовъ на водяной банѣ съ двойнымъ противъ теоріи количествомъ натрія въ проволокѣ.

Образовавшіеся углеводороды по предыдущему были извлечены эфиромъ и фракціонировались съ дефлегматоромъ. Часть, кипящая до 105° была отогнана при обыкновенномъ давленіи; все кипящее выше — при $H = 30$ мм.

Такимъ образомъ были получены три фракціи:

102°—105° (при $H = 754$ мм.) — 6 гр.
до 140° (при $H = 30$ мм.) — очень мало.
140°—153° (при $H = 30$ мм.) — 12 гр.

Низшая фракція состояла изъ смѣси метилциклогексана и гептанафтилена $CH_3.C_6H_9$.

Послѣдній былъ удаленъ изъ смѣси взбалтываніемъ со щелочнымъ растворомъ хамелеона до тѣхъ поръ, пока не прекратилось обезцвѣчиваніе. Неокислившійся при этомъ метилциклогексанъ былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ; промытый щелочью и высушенный онъ кипятился нѣкоторое время съ металлическимъ натріемъ, послѣ чего перегнался весь при 100°—101° ($H = 752$ мм.).

Высшая фракція (140°—153°) была очищена отъ непредѣльныхъ соединеній сѣрноазотной смѣсью, промыта, высушена и кипятилась 2 часа съ металлическимъ натріемъ. Такимъ образомъ очищенный углеводородъ весь, за исключеніемъ нѣсколькихъ капель, кипящихъ ниже, перегнался при 148°—149° (H=30 мм.). При H=761 мм. онъ кипитъ при 264° безъ разложенія. Изъ 50 гр. іодида получено диметилдициклогексила около 9 гр., что отвѣчаетъ 42% противъ теоріи. Удѣльный вѣсъ его: вѣсъ воды при 0° = 1,2836 гр.; вѣсъ воды при 20°=1,2815 гр.; вѣсъ углеводорода при 0°=1,1455 гр.; вѣсъ углеводорода при 20°=1,1281 гр. d^0_0=0,8924, d^{20}_0 = 0,8789; d^{20}_{20}=0,8803.

Диметилдициклогексилъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво: α_D для 10 сант. $= -3°17'$, отсюда $[\alpha]_D = -3°44'$.

Анализъ:

Вещества взято 0,1724 гр. Получено: CO_2—0,5458 гр.; H_2O—0,2102.

Найдено:	Вычислено для $C_{14}H_{26}$:
C—86,34%	86,60%
H—13,55%	13,40%

Во время моей работы въ нашей лабораторіи Вл. В. Марковниковымъ было найдено, что галоидопроизводныя метилциклогексанола представляютъ смѣсь двухъ изомеровъ [1]). При обработкѣ хлорида алкогольнымъ ѣдкимъ кали часть его дала нафтиленъ C_7H_{12}, часть же разложилась и по свойствамъ отличалась отъ исходнаго хлорида. Мнѣ казалось небезъинтереснымъ для сравненія приготовить диметилдициклогексилъ изъ такого постояннаго хлорида. Постоянный хлоридъ былъ полученъ по способу, данному Вл. В. Марковниковымъ.

При кипяченіи этого хлорида съ натріемъ въ эфирномъ растворѣ наряду съ нафтиленомъ C_7H_{12} и метилциклогексаномъ полученъ въ небольшихъ выходахъ диметилдициклогексилъ. По температурѣ кипѣнія онъ оказался тождественнымъ съ углеводородомъ, приготовленнымъ изъ іодистаго метилциклогексана, и отличался отъ него только бо́льшимъ лѣвымъ вращеніемъ плоскости поляризаціи: α_D для 5 сант. $= -2°35'$.

Что касается строенія диметилдициклогексила какъ изъ іодюра такъ и изъ хлорида, то оно опредѣляется строеніемъ исходнаго метилциклогексанона и можетъ быть выражено слѣдующей формулой:

```
        CH3             CH3
         |               |
         CH              CH
        /  \            /  \
     CH2    CH2      CH2    CH2
      |      |        |      |
     CH2    CH   —   CH     CH2
        \  /            \  /
         CH2             CH2
```

Диметилдициклогексилъ, изомерный описанному въ послѣднее время Вл. В. Марковниковымъ дисуберилу

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 303.

$(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH)_2$ [1]), представляетъ маслообразную жидкость почти безъ запаха, болѣе густую, чѣмъ дициклогексилъ.

При охлажденіи въ снѣгу съ солью онъ густѣетъ, но не кристаллизуется. Въ жидкомъ воздухѣ застываетъ въ стекловидную массу. Отношеніе его къ различнымъ реагентамъ то же самое, что и дициклогексила: бромъ, сѣрноазотная смѣсь и щелочной растворъ хамелеона на него не дѣйствуютъ. Крѣпкая азотная кислота медленно растворяетъ углеводородъ; при стояніи въ теченіе 48 часовъ при комнатной температурѣ 0,4 куб. сант. углеводорода съ 5 куб. сант. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,535 растворилось около 0,1 куб. сант. углеводорода.

Въ вышеописанныхъ случаяхъ примѣненія реакціи Вюрца и Фиттига на ряду съ конденсированнымъ углеводородомъ получаются въ значительныхъ количествахъ соотвѣтствующіе нафтенъ и нафтиленъ. То же самое наблюдается при дѣйствіи натрія на галоидопроизводныя ментола [2]). Образованіе этихъ побочныхъ продуктовъ можно объяснить, допустивъ, что на ряду съ образованіемъ конденсированнаго углеводорода идетъ отщепленіе галоидоводородной кислоты отъ галоиднафтена, причемъ получается нафтиленъ.

Галоидоводородная кислота, реагируя съ натріемъ, возстановляетъ галоиднафтенъ въ нафтенъ.

Слѣдовательно при дѣйствіи натрія галоидопроизводныя нафтеновъ одновременно вступаютъ въ слѣдующія три реакціи:

$$2\,C_nH_{2n-1}Cl + 2\,Na = (C_nH_{2n-1})_2 + 3\,NaCl$$
$$C_nH_{2n-1}Cl = C_nH_{2n-2} + HCl$$
$$C_nH_{2n-1}Cl + H_2 = C_nH_{2n} + HCl$$

Изслѣдованіе динафтеновъ начато мною по предложенію Вл. В. Марковникова. Считаю пріятнымъ долгомъ выразить глубокую признательность глубокоуважаемому профессору Вл. Васил. Марковникову за указанія и совѣты, которыми я пользовался во все время веденія этой работы.

Москва, декабрь 1901 г.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **33**, 116, (2).
[2]) Ж. Р. Х. О. **33**, 289.

Изъ лабораторіи Неорганической и физической химіи Московскаго Университета.

Замѣтка о борнокислыхъ соляхъ гидразина.

А. Джавахова.

Получено 6-го февраля 1902 года.

Исходнымъ матеріаломъ для полученія борнокислыхъ солей служили обыкновенная кристаллическая борная кислота и 50% растворъ гидрата гидразина.

При нейтрализаціи борной кислоты растворомъ гидрата гидразина до амфотерной реакціи, на 13,29 грам. кислоты потребовалось 3,5 к. с. продажнаго гидрата гидразина. Послѣ выпариванія не до-суха на водяной банѣ и стояніи въ эксикаторѣ надъ сѣрною кислотою изъ раствора выпали ромбическіе кристаллы, подъ микроскопомъ однородные, растворимые приблизительно въ 10 част. воды при обыкновенной температурѣ; полученная соль обладаетъ амфотерною реакціею и легко и быстро вывѣтривается на воздухѣ. Въ перекристаллизованной соли процентное содержаніе гидразиноваго азота опредѣлялось титрованнымъ растворомъ хамелеона въ щелочномъ растворѣ и обратнымъ титрованіемъ избытка хамелеона титрованнымъ растворомъ мышьяковистаго ангидрида.

	Вѣсъ вещества.	Куб. сант. хамелеона.	% гидразинов. азота.	
1 анал.	0,205 гр.	15,13 к. с.	7,97	
2 »	0,255 »	18,97 »	8,03	
3 »	0,244 »	18,17 »	8,04	
4 »	0,2265 »	16,34 »	7,8	7,96%.
5 »	0,23 »	16,95 »	7,96	
6 »	0,231 «	17,5 »	8,02	
7 »	0,251 »	18,36 »	7,9	

Растворъ хамелеона заключалъ 8,11 гр. въ литрѣ и 1 куб. сант. хамелеона соотвѣтствуетъ 0,00108 гр. гидразиноваго азота.

Для опредѣленія процентнаго содержанія борнаго ангидрида въ данной соли вещество прокаливалось до постояннаго вѣса около 5 минутъ, сначала слабо, а потомъ сильнѣе; сейчасъ же замѣтно

улетучиваніе воды, запаха амміака при этомъ совсѣмъ не наблюдается; на днѣ тигля остается расплавленный борный ангидридъ, который цѣликомъ растворяется въ горячей водѣ; при этихъ условіяхъ замѣтнаго образованія азотистаго бора не наблюдалось. Вторичное прокаливаніе отъ 5 до 10 минутъ не производитъ потери вѣса вещества. Прокаливаніе съ негашеною известью даетъ тождественные съ предыдущими результаты. При приводимыхъ анализахъ вещество дважды прокаливалось по 10 минутъ каждый разъ до постояннаго вѣса.

	Вѣсъ взят. вещ.	Вѣсъ вещ. послѣ прокалив.	% B_2O_3 веществѣ.	
1 анал.	0,543 гр.	0,32 гр.	58,93	58,69%.
2 »	0,511 »	0,298 »	58,56	
3 »	0,507 »	0,297 »	58,58	

Процентное содержаніе воды въ гидразиновой соли опредѣляется изъ % содержанія летучихъ частей при прокаливаніи съ отнятіемъ % содержанія гидразина.

	Вѣсъ взят. вещ.	Потеря въ вѣсѣ послѣ прокалив.	Потеря въ вѣсѣ, приходящ. на долю воды.	% содерж. воды.	
1	0,543 гр.	0,223 гр.	0,174 гр.	32,04	32,15%.
2	0,511 »	0,213 »	0,167 »	32,68	
3	0,507 »	0,21 »	0,161 »	31,75	

Полученные изъ анализовъ результаты больше всего подходятъ къ соединенію состава $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3.9H_2O$ или $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3.10H_2O$.

	Найдено.	Вычислено для $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7).9H_2O$	$(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7).10H_2O$
% гидразинов. азота. . .	7,96	8,01	7,81
% борнаго ангидрида . .	58,69	59,59	58,49
% всей воды	32,15	30,91	32,64
% гидразина, вычисл. по азоту	9,09	9,15	8,92

Такъ какъ опредѣленіе гидразина по указанному способу даетъ обыкновенно результаты немного болѣе истинныхъ, то можно считать болѣе вѣроятнымъ формулу съ 10 частицами воды.

Часть полученной соли была поставлена въ эксикаторъ съ сѣрною кислотою съ разряженнымъ воздухомъ; когда она доведена была до постояннаго вѣса, было произведено опредѣленіе % содержанія гидразиноваго азота; два опредѣленія дали совершенно тождественные результаты: 0,25 гр. вещества потребовали на окисле-

ніе 20,3 куб. сант. хамелеона (1 куб. сант. хамелеона соотвѣтствуетъ 0,001102 гр. азота); откуда % содержаніе гидразиноваго азота = = 8,94%.

Вещество, доведенное до постояннаго вѣса при продолжительномъ стояніи надъ сѣрною кислотою въ эксикаторѣ, должно обладать составомъ $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3 5H_2O$, такъ какъ найдено процентовъ гидразиноваго азота 8,94, а вычислено по формулѣ 8,93.

Вліяніе температуры. Послѣ нагрѣванія около часа при 100° (до постояннаго вѣса) 0,242 гр. изслѣдуемаго вещества потребовали 21,41 куб. с. хамелеона (1 куб. с. хамелеона соотвѣтствуетъ 0,00108 гр. азота); откуда % содержаніе гидразиноваго азота = 9,55%. Были произведены еще два опредѣленія % содержанія гидразиноваго азота при болѣе высокихъ температурахъ: 220°—250° и 250°—260°.

Послѣ нагрѣванія при 220° — 250° — 0,241 гр. вещ. потребовали 25,21 к. с. хамелеона, откуда % гидр. азота = 11,3.

Послѣ нагрѣванія при 250° — 260° — 0,254 гр. вещ. потребовали 27,05 к. с. хамелеона, откуда % гидр. азота = 11,9. Среднее изъ двухъ опредѣленій 11,6. 0,526 гр. этой же соли, нагрѣтой при 250° — 260° около 1/2 часа, послѣ прокаливанія на паяльной горѣлкѣ дали 0,447 гр. борнаго ангидрида, что составитъ 85,93%.

Измѣненіе химическаго состава изслѣдуемой соли при различныхъ условіяхъ изслѣдованія можно резюмировать слѣдующимъ сопоставленіемъ найденныхъ анализами чиселъ съ вычисленными по формуламъ:

Условія анализа.	% гидразинов. азота.	% B_2O_3.	% всей воды.
1. Свѣжепригот. кристаллическ. вещество	7,96	58,69	32,15
2. Вещество, высушен. до постоян. вѣса безъ нагрѣв.	8,94		
3. Вещество послѣ нагрѣв. при 100°.	9,55		
4. Вещество послѣ нагрѣван. при 250°—260°	11,6	85,93	—
Предполагаемыя формулы соединеній:			
1. $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3.10H_2O$	7,81	58,49	32,64
2. $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3\ 5H_2O$	8,93		
3. $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3$	10,43		
4. $(N_2H_4)_2(B_2O_3)_6$	11,59	86,74	—

Слѣдовательно, кристаллическій борнокислый гидразинъ, получаемый нейтрализаціей борной кислоты растворомъ гидрата гидразина, свѣжеприготовленный, сухой долженъ обладать составомъ

отвѣчающимъ, какъ слѣдуетъ изъ данныхъ анализовъ, слѣдующей

формулѣ. . . . . $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3.10H_2O$;
при сушеніи до пост. вѣса. . $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3.5H_2O$;
при нагрѣв. при 100° . . . $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3$;
при нагрѣв. при 250°—260°. $(N_2H_4)_2(B_2O_3)_6$ или $N_2H_4.3B_2O_3$.

Послѣднее соединеніе—$N_2H_4.3B_2O_3$ при нагрѣваніи выше 260° плавится, распадаясь на свободный гидразинъ и борный ангидридъ; образованія аммiака при этомъ не замѣчено, а улетучивающіеся пары окрашиваютъ лакмусовую бумажку, такъ что это соединеніе могло бы служить продуктомъ для полученія безводнаго гидразина. Съ этою цѣлью подвергалось оно накаливанію въ ретортѣ, соединенной съ холодильникомъ; продуктъ сухой перегонки представляетъ жидкость желтоватаго цвѣта, съ острымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ амміачнаго газа, дающій съ золотомъ реакцію на гидразинъ. На этотъ разъ мало получено предполагаемаго безводнаго гидразина, и поэтому дальнѣйшихъ изслѣдованій съ нимъ не произведено. Характернымъ является для описаннаго борнокислаго гидразина то, что онъ содержитъ кристаллизаціонную воду, тогда какъ гидразиновыя соли обыкновенно безводны; для многихъ борнокислыхъ солей характерно свойство соединяться съ десятью частицами воды и легко терять нѣсколько частицъ воды, что имѣетъ мѣсто и для описанной гидразиновой соли.

Несмотря на многочисленныя попытки получить и другія кристаллическія борнокислыя соли гидразина, съ меньшимъ или большимъ содержаніемъ гидразина, это не удавалось при указанныхъ условіяхъ.

Итакъ, при дѣйствіи борной кислоты на гидразинъ получается одна только постоянная кристаллическая соль состава: $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3 + 10H_2O$, которая постепенно теряетъ воду и при температурѣ 260° превращается въ ангидросоль состава: $N_2H_4.(B_2O_3)_3$.

Борнокислой соли аммонія аналогичнаго состава неизвѣстно, хотя слѣдуетъ замѣтить, что наиболѣе постоянная изъ нихъ октоборная соль аммонія — $(NH_4)_2B_8O_{13} + 6H_2O$ есть вмѣстѣ съ тѣмъ и наиболѣе кислая.

Работа эта сдѣлана въ лабораторіи неорганической и физической химіи Московскаго университета по предложенію и подъ руководствомъ профессора А. П. Сабанѣева.

Изъ технической лабораторіи Московскаго Университета.

О реакціи между бензоломъ и целлюлозой.

(*I-ое сообщеніе*).

А. М. Настюкова.

(Получено 14 января 1902 г.).

Если мы растворимъ на холоду шведскую фильтровальную бумагу въ концентрированной сѣрной кислотѣ и прибавимъ къ этому раствору, помѣщенному въ дѣлительную воронку, нѣкоторое количество бензола, то, при взбалтываніи этой смѣси, мы можемъ замѣтить черезъ извѣстный промежутокъ времени начало реакціи между бензоломъ и целлюлозой: внѣшніе признаки ея—саморазогрѣваніе смѣси и измѣненіе ея цвѣта изъ едва желтаго черезъ ярко-желтый и оливковозеленый въ черный; затѣмъ мало по малу содержимое воронки охлаждается и уже при дальнѣйшемъ взбалтываніи никакого саморазогрѣванія не происходитъ. Я бралъ на 1 гр. шведской фильтровальной бумаги Шлейхера и Шюля (Schleicher Schüll) отъ 8 до 10 куб. см. сѣрной кислоты и отъ 4 до 5 куб. сан. бензола. По окончаніи реакціи нижній кислый слой отдѣлялся отъ верхняго слоя бензола, не участвовавшаго въ реакціи, и осаждался льдомъ. По прошествіи сутокъ образовавшійся осадокъ отфильтровывался и тщательно промывался холодной водой. Промытый такимъ образомъ и высушенный при обыкновенной температурѣ осадокъ представляетъ изъ себя темнобурый, цвѣта нюхательнаго табака, аморфный и неплавящійся порошокъ, нерастворимый въ цѣломъ рядѣ обычныхъ растворителей, испробованныхъ мною до сихъ поръ, какъ-то въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, ацетонѣ, бензолѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, концентрированной уксусной кислотѣ, ѣдкихъ щелочахъ и т. п. Вслѣдствіе этого я считалъ удобнымъ для того, чтобы нѣсколько оріентироваться на первое время въ химическомъ составѣ этого вещества, получить изъ него какое либо растворимое производное: это оказалось возможнымъ, если мы будемъ дѣйствовать на холоду на этотъ продуктъ азотной кислотой уд. вѣса 1,4. Незначительная часть вещества переходитъ при этомъ въ растворъ—тѣмъ болѣе, чѣмъ выше температура; при продолжительномъ нагрѣваніи можно растворить все количество первона-

чально взятаго вещества; азотнокислый растворъ отъ прибавленія воды выдѣляетъ осадокъ; назовемъ этотъ осадокъ фракціей третьей. Большая часть первоначально взятаго вещества остается однако, нерастворившейся въ азотной кислотѣ. Какъ третья фракція такъ и часть, не растворившаяся въ азотной кислотѣ, оказываются одинаково растворимыми въ спиртѣ, ацетонѣ, амміакѣ, ѣдкихъ и углекислыхъ щелочахъ и т. п. и нерастворимыми въ водѣ, эфирѣ, бензолѣ, толуолѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ и т. п. Вещество, не растворившееся въ азотной кислотѣ, промывъ водой и высушивъ его, я растворялъ, при очень непродолжительномъ нагрѣваніи на водяной банѣ, въ такомъ количествѣ 95%-аго спирта, какое было недостаточно для растворенія всего продукта; нерастворившаяся часть при этомъ плавится и образуетъ плотный смолистый комокъ; отжавъ его отъ спиртового раствора, я растворялъ его въ ацетонѣ Оба раствора, т. е. спиртовой и ацетоновый, я осаждалъ затѣмъ. соляной кислотой (можно осадить также большимъ количествомъ воды, но тогда получается осадокъ, проходящій черезъ фильтръ, чего не бываетъ въ случаѣ осажденія соляной кислотой). Назовемъ полученные осадки: изъ спиртового раствора—второй фракціей, и изъ ацетона—первой фракціей. По внѣшнему виду всѣ три фракціи почти не отличаются другъ отъ друга, представляя изъ себя аморфные, неплавкіе, оранжеваго цвѣта порошки; но уже въ своемъ отношеніи къ нагрѣванію они показываютъ различіе: фракція первая не измѣняется наружно при нагрѣваніи до 150°—160°, вторая обугливается и спекается около 100° и фракція третья не только обугливается при этой послѣдней температурѣ, но также очень сильно вспучивается. Первая и вторая фракціи были анализированы и были получены пока такія среднія [1]) числа анализовъ.

	I-ая фракція.	II-ая фракція.
C	67,72	63,31
H	4,34	4,49
N	3,89	5,26
S	0,69	1,27

Фракція первая была высушена при 105°—110°, фракція вторая—въ эксикаторѣ до постояннаго вѣса. Анализъ первой фракціи, высушенной въ эксикаторѣ, далъ такія числа: C—65, 22; H—4,95.

Спиртовой растворъ анализированныхъ веществъ имѣетъ кислую реакцію; можно получить соединеніе ихъ съ баріемъ.

---

[1]) Подробности анализовъ я приведу въ слѣдующемъ сообщеніи.

Выходы первоначальнаго бураго вещества весьма удовлетворительны; такъ напримѣръ, изъ 65 гр. воздушносухой фильтровальной бумаги и 90 куб. сант. вступившаго въ реакцію бензола я получилъ одинъ разъ 85 гр. воздушносухого продукта реакціи.

Ограничиваясь пока, что касается фактической стороны дѣла, приведенными данными, я позволю себѣ изложить ту гипотезу, къ какой я пришелъ на основаніи этихъ данныхъ и экспериментальной повѣркой которой я занятъ въ настоящее время. Въ полученномъ первоначально буромъ веществѣ я вижу продуктъ реакціи между бензоломъ и целлюлозой: дѣйствительно, одинъ бензолъ съ сѣрной кислотой въ этихъ условіяхъ можетъ дать развѣ только незначительное количество сульфобензола, растворимаго, какъ извѣстно, въ водѣ; съ другой стороны и одна целлюлоза, безъ бензола, въ этихъ условіяхъ можетъ дать только или такъ называемый амилоидъ, или эфирносѣрныя и сульфокислоты целлюлозы, также растворимыя въ водѣ. Такимъ образомъ, очевидно, реакція происходитъ между бензоломъ, целлюлозой и сѣрной кислотой. Чтобы провѣрить это, я при совершенно одинаковыхъ условіяхъ растворялъ шведскую фильтровальную бумагу въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и подогрѣвалъ этотъ растворъ приблизительно до той же температуры и въ продолженіе того же времени (около 2-хъ часовъ), какія наблюдаются при саморазогрѣваніи массы въ томъ случаѣ, когда берется и бензолъ, и целлюлоза, и сѣрная кислота. Осаждая затѣмъ растворъ целлюлозы въ сѣрной кислотѣ льдомъ, я могъ получить лишь совершенно незначительное количество какого то углистаго чернаго вещества, тогда какъ мы выше видѣли, какіе выходы получаются въ случаѣ реакціи между бензоломъ, целлюлозой и сѣрной кислотой. Такимъ образомъ очевидно, что первоначальное бурое вещество дѣйствительно есть продуктъ реакціи между сѣрной кислотой, бензоломъ и целлюлозой. Для целлюлозы до сихъ поръ, если не говорить о соединеніяхъ ея съ ѣдкимъ натромъ, гидро- и оксицеллюлозахъ, мы не знали другихъ производныхъ, кромѣ сложныхъ эфировъ. Полученныя мною производныя не могутъ представлять изъ себя такихъ эфировъ и являются новымъ типомъ соединеній целлюлозы, неизвѣстнымъ до сихъ поръ: на это указываютъ уже теперь данныя анализа. Дѣйствительно, мы можемъ видѣть въ анализированныхъ мною нитропродуктахъ (они даютъ, какъ реакцію нитропродуктовъ, выдѣленіе оранжевыхъ паровъ въ соприкосновеніи съ раскаленной пробиркой) сульфокислоты или эфирносѣрныя кислоты тетрафенилнитроцеллюлозы съ различнымъ содержаніемъ сульфо- и нитрогруппъ. Это слѣ-

дуетъ изъ сравненія полученныхъ мною чиселъ анализа съ теоретическими числами, отвѣчающими слѣдующимъ формуламъ: для 1-й фракціи—$C_{360}H_{292}O_{103}N_{20}S$, для 2-ой фракціи—$C_{360}H_{288}O_{114}N_{24}S_2$.

Обѣ формулы выводятся изъ основной формулы каждаго мономера целлюлозы $C_6H_{10}O_5$, которую я представляю себѣ такимъ образомъ

```
                                         ╱O—
>C——C————C————C————C——C—.
 |    ╱╲      ╱╲      ╱╲      ╱╲     |
 H   H OH    H OH    H OH    H OH   H
```

Замѣстивъ въ этой формулѣ четыре водорода, стоящихъ при углеродахъ или въ гидроксилахъ, четырьмя фенилами C_6H_5 [1]), мы получимъ формулу тетрафенилцеллюлозы, изъ которой вышеприведенныя формулы выводятся замѣной нѣсколькихъ водородовъ сульфоксиломъ и нитрогруппами: именно, для первой фракціи въ 12 мономерахъ тетрафенилцеллюлозы $C_6H_6O_5.(C_6H_5)_4$ 20 водородовъ замѣщены 20 группами NO_2 и одинъ водородъ группою $SO_2.OH$, а для второй фракціи 24 водорода замѣщены $24NO_2$ и 2 водорода двумя $SO_2.OH$. Такимъ образомъ мы имѣемъ:

	Формула $C_{360}H_{292}O_{103}N_{20}S$ требуетъ:	Найдено при анализѣ 2-й фракціи, высушенной въ эксикаторѣ.
C	65,73	65,22
H	4,44	4,95
N	—	—
S	—	—

	Формула $C_{360}H_{288}O_{114}N_{24}S_2$ требуетъ:	Найдено при анализѣ 2-й фракціи, высушенной въ эксикаторѣ.
C	63,23	63,31
H	4,22	4,49
N	4,92	5,26
S	0,94	1,27

Для первой фракціи, высушенной при 105°—110°, можетъ быть возможно будетъ принять формулу $C_{360}H_{268}O_{91}N_{20}S$, происшедшую изъ первой формулы $C_{360}H_{292}O_{103}N_{20}S$ потерей 12 частицъ воды, т. е. по одной частицѣ воды на каждый мономеръ $C_6H_6O_5(C_6H_5)_4$. Тогда мы имѣли-бы:

---

[1]) Во время реакціи, описанной выше, выдѣляется сѣрнистая кислота, что вполнѣ согласно съ предположеніемъ о замѣщеніи водорода фенилами.

	Формула $C_{360}H_{268}O_{91}N_{20}S$ требуетъ:	Найдено при анализѣ 1-ой фракціи, высушенной при 105°—110°.
C	67,97	67,72
H	4,22	4,34
N	4,41	3,89
S	0,50	0,69

Высказанные здѣсь взгляды на химическую природу полученныхъ мною веществъ имѣютъ пока значеніе простой гипотезы; работа мною только начата и я ее продолжаю въ настоящее время; главная цѣль этого сообщенія заключается въ заявленіи моего права на пріоритетъ въ изслѣдованіи описанной мною реакціи.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

7-го марта 1902 года.

За отсутствіемъ предсѣдателя Отдѣленія предсѣдательствуетъ Н. А. Меншуткинъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества: Леонидъ Яковлевичъ Волпянъ, Александръ Александровичъ Григорьевъ, Аркадій Александровичъ Дьяконовъ и Николай Сергѣевичъ Холинъ, предложенные въ засѣданіи Отдѣленія 4-го октября 1901 г.; Іосифъ Генриховичъ Богускій, Анатолій Лазаревичъ Гуревичъ, Борисъ Лаврентьевичъ Дейтеръ, Оскаръ Егоровичъ Луцъ, Евгеній Аполлоновичъ Лучининъ, Илья Михайловичъ Нелюбинъ, Иванъ Сергѣевичъ Телетовъ и Иванъ Вильгельмовичъ Шиндельмейзеръ, предложенные въ засѣданіи Отдѣленія 27-го декабря 1901 г.

Предлагается въ члены Общества по Отдѣленію Химіи Георгій Егоровичъ Вагнеръ, лаборантъ Варшавскаго Политехническаго Института; предлагаютъ гг. Е. Е. Вагнеръ, А. А. Волковъ, Н. А. Меншуткинъ.

Предсѣдательствующій сообщаетъ, что получено приглашеніе на конгрессъ натуралистовъ и врачей Сѣвера, имѣющій быть въ Гельсингфорсѣ съ 7-го по 12-ое іюля 1902 г. Приглашеніе напечатано при протоколѣ.

Дѣлопроизводитель докладываетъ записку, присланную Кіевскимъ педагогическимъ музеемъ; записка напечатана при протоколѣ. Положеніе о музеѣ и объяснительную записку къ нему желающіе могутъ видѣть въ библіотекѣ Отдѣленія.

Въ библіотеку Отдѣленія за февраль мѣсяцъ поступили слѣдующія книги:

Каталогъ изданій Императорской академіи наукъ. 1. Изданія на русскомъ языкѣ. С. Петербургъ 1902.

Лоранскій. А. Сборникъ статистическихъ свѣдѣній о горнозаводской промышленности Россіи въ 1899 году. С.-Петербургъ 1901 г.

Рихтеръ, В. Учебникъ неорганической химіи. 11 изданіе. Обработалъ и дополнилъ Л. Явейнъ. С.-Петербургъ 1902 г.

Сборникъ за народни умотворенія, наука и книжнино. 18. 1 Наученъ отдѣлъ. 2 Материали. София 1901 г.

Турбаба, Дм. Изъ области катализа. Томскъ 1901 года.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ о скоростяхъ соединенія пиридина, пиперидина, хинолина и изохинолина съ бромгидринами, равно какъ о вліяніи вступленія боковой цѣпи на измѣненіе величины ихъ константы скорости. Эти константы даны въ слѣдующей таблицѣ.

	Константа по C_3H_5Br.	Константа по CH_3Br.
Пиридинъ	276	578
α-пиколинъ.	55	213
β-пиколинъ.	435	—
Алдегидколлидинъ . . .	65	346
Пиперидинъ	20575	35692
α-пипеколинъ.	6826	—
d-коніинъ	2684	10485
β-пипеколинъ.	28109	—
Хинолинъ	29	96
Изохинолинъ.	365	645
Хиналдинъ	—	23
Лепидинъ	—	159
Ортотолухинолинъ . . .	0	0
Метатолухинолинъ . . .	0	76
Паратолухинолинъ . . .	34	115
Ксилохинолинъ.	0	—
Гидрохинолинъ	300	177
Гидро-*o*-толухинолинъ. .	284	187
Гидро-*m*-толухинолинъ .	349	247
Гидро-*p*-толухинолинъ. .	610	368

Разсмотрѣвъ константы скорости пиридина, пиперидина, хинолина и изохинолина по сравненію съ константами другихъ аминовъ, авторъ перешелъ къ разсмотрѣнію вліянія боковыхъ цѣпей на измѣненіе скорости въ этихъ гетероциклическихъ системахъ. Правильности весьма сходны съ тѣми, которыя наблюдались въ бензольныхъ производныхъ: при помѣщеніи боковой цѣпи въ ортоположеніи къ азотному атому получаемъ рѣзкое пониженіе константы скорости; напротивъ, въ мета и параположеніи боковая цѣпь вызываетъ возрастаніе скорости. Это особенно хорошо видно на сильнѣйшихъ основаніяхъ, каковы соединенія ряда пиперидина, среди которыхъ β-пипеколинъ является однимъ изъ сильнѣйшихъ основаній вообще. Аналогія съ производными бензола только по аналогическому механическому типу, напротивъ комбинированное дѣйствіе бромистыхъ аллила и метила указываетъ на различія по химической природѣ, за исключеніемъ соединеній ряда гидрохинолина, въ которыхъ по теоріи Бамбергера имѣется готовое бензольное ядро, что и подтверждается вышеприведенными измѣреніями константъ скорости. Авторъ затѣмъ переходитъ къ разсмотрѣнію вопроса о вліяніи боковыхъ цѣпей на измѣненіе константъ скоростей всѣхъ изслѣдованныхъ цѣпей, какъ открытыхъ, такъ и замкнутыхъ, состоящихъ изъ углерода или гетероатомныхъ и указываетъ, что во всѣхъ случаяхъ вліяніе боковой цѣпи на измѣненіе константъ скоростей выражается однородными и аналогичными правилами.

2) Ж. И. Іоцичъ—о дѣйствіи цинковыхъ стружекъ на спиртовый растворъ уксуснаго эфира трихлорметил(*о*)толилкарбинола.

«Изъ 40 гр. эфира съ т. пл. 65°, обработанныхъ цинкомъ, въ условіяхъ, указанныхъ мною для полученіи *αα*-дихлорэтиленовыхъ углеводородовъ [1]), получено 20 гр. *о*-толил-*αα*-дихлорэтилена съ т к. 223°—225° при 769 мм. Образованіе его можно выразить слѣдующими уравненіями:

$$o\text{-}CH_3-C_6H_4-\underset{\displaystyle CCl_3}{\underset{|}{C}}HOOC_2H_3 + Zn = o\text{-}CH_3-C_6H_4-\underset{\displaystyle CCl_2}{\underset{\|}{C}}H + Zn\begin{cases} OOC_2H_3 \\ Cl \end{cases}$$

Выходъ около 80°/₀ теоретическаго».

3) Онъ же. Изслѣдованіе дѣйствія однозамѣщенныхъ ацетиленовыхъ углеводородовъ на цинк- и магній-органическія соединенія. Новый общій способъ полученія спиртовъ съ ацетиленовой связью.

«Въ прошломъ засѣданіи я сообщилъ полученные мною резуль-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 997.

таты дѣйствія однозамѣщенныхъ ацетиленовъ на мономагнійорганическія соединенія. Въ высшей степени было интересно изучить дѣйствіе этихъ углеводородовъ на цинкорганическія соединенія.

a) Дѣйствіе фенилацетилена на моноцинкэтилъ.

Чтобы поставить опыты въ вполнѣ тождественныхъ условіяхъ, въ которыхъ я работалъ съ магніевыми соединеніями, мнѣ нужно было прежде всего приготовить эфирный растворъ моноцинкэтила. Достигъ я этого слѣдующимъ образомъ: воспользовался указаніями, выработанными въ лабораторіи Н. А. Меншуткина, съ той только разницей, что іодюръ предварительно разбавлялъ тройнымъ объемомъ эфира. Послѣ нагрѣванія на водяной банѣ съ обратнопоставленнымъ холодильникомъ и подъ давленіемъ въ 15 сант. ртутнаго столба въ продолженіе 8 часовъ—полученъ совершенно прозрачный эфирный растворъ цинкорганическаго соединенія.

Полученный такимъ образомъ моноцинкэтилъ оказался, по изученнымъ его свойствамъ, вполнѣ идентичнымъ съ полученнымъ Гриньяромъ мономагнійэтиломъ [1]). Такъ, на воздухѣ не воспламеняется и при переливаніи его изъ одного сосуда въ другой не нужно никакихъ предосторожностей; съ водою разлагается по уравненію:

$$2Zn\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown J\end{matrix} + [(C_2H_5)_2O]n + 2H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2C_2H_6 + \\ + [(C_2H_5)_2O]n$$

При дѣйствіи фенилацетилена происходитъ выдѣленіе этана и образованіе моноцинкфенилацетилена по уравненію:

$$Zn\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown J\end{matrix} + C_6H_5 - C \equiv CH = Zn\begin{matrix}\diagup J\\ \diagdown C \equiv C - C_6H_5\end{matrix} + C_2H_6$$

Моноцинкфенилацетиленъ съ метилциклогексанономъ даетъ спиртъ съ точкой пл. 98°—99°, который вполнѣ идентиченъ съ спиртомъ, полученнымъ мною при дѣйствіи мономагнійфенилацетилена на тотъ же кетонъ [2]).

b) Дѣйствіе фенилацетилена на цинкэтилъ.

При смѣшеніи фенилацетилена съ цинкэтиломъ происходитъ выдѣленіе газа и образованіе игольчатыхъ кристалловъ. Если реакцію вести при комнатной температурѣ, то она продолжается около

---

[1]) V. Grignard. Ann. de Chim. et de Phys. (7) 24, 437.

[2]) Протоколъ засѣд. Хим. Общ. 7 февраля 1902 г. ст. 11.

двухъ недѣль. Послѣ этого времени выдѣленіе газа прекращается и продуктъ реакціи представляетъ изъ себя твердое кристаллическое вещество, почти совершенно нерастворимое въ эфирѣ, не воспламеняется на воздухѣ, не перегоняется подъ давленіемъ 6 мм.; вода на холоду, повидимому, замѣтно не дѣйствуетъ, при нагрѣваніи же разлагаетъ его безъ выдѣленія при этомъ какого-либо газа по уравненію:

$$C_6H_5-C\equiv C-Zn-C\equiv C-C_6H_5+2H_2O=C_6H_5C\equiv CH+Zn(OH)_2$$

При дѣйствіи цинкфенилацетилена на метилциклогексанонъ полученъ спиртъ съ т. пл. 97°—99°, тождественный съ полученнымъ спиртомъ изъ мономагнійфенилацетилена и того же кетона.

Такимъ образомъ, на основаніи этихъ данныхъ, реакцію дѣйствія однозамѣщенныхъ ацетиленовъ на мономагній-, моноцинк- и цинкорганическія соединенія можно выразить слѣдующими общими уравненіями:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}R\\|\\MX\end{matrix}+\begin{matrix}R'\\|\\C\equiv CH\end{matrix}=\begin{matrix}R'\\|\\C\equiv CMX\end{matrix}+R.H$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}R\\|\\M-R\end{matrix}+2\begin{matrix}R'\\|\\C\equiv CH\end{matrix}=\begin{matrix}R'\qquad\qquad\qquad\quad R'\\|\qquad\qquad\qquad\qquad|\\C\equiv C-M-C\equiv C\end{matrix}+2R.H$$

гдѣ R и R' = углеводородные радикалы.

M представляетъ Zn или Mg.
X » Br или J.

4) Онъ же — изслѣдованіе дѣйствія мономагнійфенилацетилена на охлоренные алдегиды.

«1. При дѣйствіи мономагнійфенилацетилена на охлажденный до 0° эфирный растворъ хлораля полученъ трихлороспиртъ съ т. к. 165°—166° при 6 мм. Образованіе его выражается слѣдующими уравненіями:

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\CHO\end{matrix}+\begin{matrix}C_6H_5\\|\\C\equiv CMgBr\end{matrix}=\begin{matrix}CCl_3\\|\\CHOMgBr\\|\\C\equiv C-C_6H_5\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\CHOMgBr\\|\\C\equiv C-C_6H_5\end{matrix}+H_2O=\begin{matrix}CCl_3\\|\\CHOH\\|\\C\equiv C-C_6H_5\end{matrix}+Mg\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$$

Удѣльный вѣсъ спирта $d_0^0 = 1,3833$, $d_0^{20} = 1,3639$.

Выходъ около 75%. Тотъ же спиртъ получили Мурё и Десмо [1]) дѣйствіемъ натрійфенилацетилена на хлораль.

2) Изъ мономагнійфенилацетилена и бутилхлораля полученъ спиртъ: $CH_3—CHCl—CCl_2 — CHOH—C \equiv C — C_6H_5$ т. к. 187°—189° при 6 мм. съ удѣльнымъ вѣсомъ $d_0^0 = 1,3405$; $d_0^{20} = 1,3228$.

Выходъ около 70% теоретическаго».

5) Онъ же.—Изслѣдованіе дѣйствія ацетилена на металлоорганическія соединенія магнія и цинка. Общій способъ полученія γ-гликолей съ ацетиленовой связью.

А. Полученіе броммагнійацетилена:

При пропусканіи очищеннаго и высушеннаго ацетилена въ эфирный растворъ мономагнійэтила происходитъ выдѣленіе этана и образованіе броммагнійацетилена по уравненію:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ MgBr \end{matrix} = \begin{matrix} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{matrix} + 2CC_2H_6$$

Это интересное соединеніе даетъ съ эфиромъ густую глицеринообразную жидкость, сохраняется въ сосудахъ безъ видимаго разложенія, на воздухѣ не воспламеняется, отъ удара не взрываетъ, не перегоняется при 6 мм. давленія. Вода разлагаетъ это соединеніе по уравненію:

$$\begin{matrix} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + MgBr_2 + Mg(OH)_2$$

При дѣйствіи угольнаго ангидрида даетъ ацетилендикарбоновую кислоту съ т. пл. 179°—180°.

Съ кетонами броммагнійацетиленъ образуетъ γ-двутретичные гликоли по уравненію:

$$\begin{matrix} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{matrix} + 2\begin{matrix} R \\ | \\ CO \\ | \\ R' \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ COMgBr \\ | \\ R' \end{matrix} — C \equiv C — \begin{matrix} R' \\ | \\ COMgBr \\ | \\ R' \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R \\ | \\ COMgBr \\ | \\ R' \end{matrix} - C \equiv C - \begin{matrix} R \\ | \\ COMgBr \\ | \\ R' \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} R \\ | \\ COH \\ | \\ R' \end{matrix} - C \equiv C - \begin{matrix} R \\ | \\ COH \\ | \\ R' \end{matrix} + 2MgBr(OH)$$

---

[1]) C. R. **134**, 355, *1902*.

Этимъ способомъ были получены:

1) Изъ ацетона — гликоль: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH - C \equiv C - COH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

кристаллическое вещество съ т. пл. 94°—96° и т. к. 206° при 759 мм. Выходъ около 80°/₀ теоретическаго.

2) Изъ пинаколина—кристаллич. вещество съ т. пл. 64°—66°.

3) Изъ метилциклогексанона — кристаллическое вещество съ т. пл. 83—85°.

4) Изъ ментона—кристаллическ. вещество съ т. пл. 101°—103°.

5) Изъ карвона—кристаллическ. вещество съ т. пл. 145°—147°.

Съ алдегидами броммагнійацетиленъ образуетъ γ-двувторичные гликоли по уравненію:

$$2\begin{matrix} R \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ CH(OMgBr) \end{matrix} - C \equiv C - \begin{matrix} R \\ | \\ CH(OMgBr) \end{matrix}$$

Этимъ путемъ были получены:

1) Изъ хлораля, $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHOH \end{matrix} - C \equiv C - \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHOH \end{matrix}$ кристаллическое вещество съ т. пл. 132°—134°.

2) Изъ изомаслянаго алдегида — гликоль: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH(OH)-$

$- C \equiv C - CH(OH) - CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ съ т. пл. 67°—69°.

3) Изъ коричнаго алдегида — гликоль: $C_6H_5 - CH = CH -$ $- CHOH - C \equiv C - CHOH - CH = CH - C_6H_5$ съ т. пл. 159°—161°.

B. Полученіе іодцинкацетилена.

При пропусканіи ацетилена въ эфирный растворъ моноцинкэтила, приготовленнаго по указанному раньше способу, происходитъ выдѣленіе этана и образованіе іодцинкацетилена по уравненію:

$$2\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ ZnJ \end{matrix} + \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} = \begin{matrix} CZnJ \\ ||| \\ CZnJ \end{matrix} + 2C_2H_6$$

Эфирный растворъ этого соединенія представляетъ прозрачную и безцвѣтную жидкость, сохраняется въ сосудахъ безъ видимаго разложенія, на воздухѣ не воспламеняется, отъ удара не взрываетъ. Осаждается изъ эфирнаго раствора бензоломъ и петролейнымъ эфи-

ромъ въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка. Водою разлагается по уравненію:

$$\begin{array}{c}CZnJ\\|||\\CZnJ\end{array} + 2H_2O = \begin{array}{c}CH\\|||\\CH\end{array} + ZnJ_2 + Zn(OH)_2$$

Изслѣдованіе продолжается.

Е. В. Биронъ докладываетъ:

6) Отъ имени П. В. Казанецкаго—фторомолибденовыя соединенія. Дѣйствуя перекисью водорода на соль Піччини $MoO_2F_2.2KF.H_2O$, авторъ получилъ соединеніе $MoO_4.2KF.H_2O$, т. е. произошло окисленіе съ замѣщеніемъ двухъ атомовъ фтора перекиснымъ остаткомъ —O—O—. При дальнѣйшемъ дѣйствіи H_2O_2 происходитъ постепенное отщепленіе фтора и образующееся соединеніе приближается по составу къ калійной соли надмолибденовой кислоты.

7) Отъ его-же имени—дѣйствіе перекиси водорода на углекислыя соли. Дѣйствуя H_2O_2 на K_2CO_3, авторъ получилъ соединенія $K_2CO_3.2H_2O_2.{}^1/_2H_2O$ и $K_2CO_3.3H_2O_2$, которымъ онъ придаетъ строеніе $[K—O—O—]_2CO+2{}^1/_2H_2O$ и $[K—O—O—O—]_2CO+3H_2O$.

8) Отъ имени Г. И. Петренко—отношеніе перекиси водорода къ Na_3AsO_4. При указанной реакціи авторъ получилъ соединеніе эмпирическаго состава $Na_9As_3O_{17}.21H_2O$, представляющее изъ себя соединеніе перекиси натрія съ мышьяковой кислотой.

9) Отъ имени А. П. Сабанѣева и М. Прозина — о циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ. Авторы подробно описываютъ ходъ реакціи и условія наибольшаго выхода ацетилентрифенилтріамина при дѣйствіи анилина и KOH на четырехбромистый ацетиленъ, двубромистый ацетиленъ и трибромэтиленъ. При этомъ сперва получается дикарбиламинъ $\begin{array}{c}C\\|||\\C\end{array}\!\!>NR$, соединяющійся съ первичными аминами, образуя циклическіе амидины: $\begin{array}{l}HC—NHR\\\;|\;\;>NR\\HC—NHR\end{array}$.

10) Отъ имени П. Мушинскаго—дѣйствіе бромизомаслянаго эфира и пиперонала на цинкъ. Изъ лабораторіи проф. С. Н. Реформатскаго.

Образованіе оксикислотъ по реакціи проф. С. Н. Реформатскаго, въ случаѣ примѣненія оксиалдегидовъ, не происходитъ. Причиной тому можетъ служить или присутствіе гидроксила или вообще не карбонильнаго кислорода. Для устраненія второго предположенія

примѣненъ былъ въ реакцію пиперональ, въ которомъ водороды гидроксиловъ замѣнены метиленовой группой. Оказалось, что реакція пошла довольно легко и въ результатѣ получена α-диметил-β-пиперонилэтиленмолочная кислота

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3-CH(OH)-C(CH_3)_2-COOH,$$

тѣло кристаллическое, легко растворимое въ спиртѣ и эфирѣ и довольно трудно—въ водѣ. Т. пл. = 156°.

Составъ кислоты доказанъ анализомъ ея и ея солей, титрованіемъ и опредѣленіемъ молекулярнаго вѣса. Отъ дѣйствія сѣрной кислоты она теряетъ частицу угольнаго ангидрида и воды, и даетъ формаль: изобутилен(1)-диокси(2,3)-метиленбензолъ съ т. кип. 252°—254°; удѣльный вѣсъ его = 1,094 (при 22°).

11) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго—оптически дѣятельные предѣльные циклическіе углеводороды.

«Оптическая дѣятельность углеводородовъ заслуживаетъ особеннаго вниманія въ виду простоты состава этихъ соединеній.

Среди немногихъ представителей такихъ углеводородовъ предѣльнаго характера общей формулы C_nH_{2n+2} извѣстны только тѣ, которые получены изъ дѣятельнаго іодистаго амила, благодаря работамъ Вельта, Юста, Гюго и Амараля.

Я имѣлъ уже случай [1]) недавно обратить вниманіе на рядъ оптически дѣятельныхъ углеводородовъ циклическаго характера, простѣйшихъ производныхъ циклопентена и циклогексена.

Что касается предѣльныхъ циклическихъ углеводородовъ общей формулы C_nH_{2n}, то оптически дѣятельные представители этихъ углеводородовъ до сихъ поръ не были извѣстны.

Обращая вниманіе на возможность полученія такихъ углеводородовъ, я опишу въ настоящемъ предварительномъ сообщеніи нѣкоторые изъ нихъ.

Редуцируя при обыкновенной температурѣ іодиды оптически дѣятельныхъ третичныхъ спиртовъ [2]) — диметил-(1,3)-циклопентанола (3), метил-(1)-этил-(3)-циклопентанола (3), метил-(1)-этил-(3)-циклогексанола (3)—мнѣ удалось перейти къ предѣльнымъ оптически дѣятельнымъ циклическимъ углеводородамъ общей формулы C_nH_{2n} опредѣленнаго строенія:

---

[1]) Протоколъ 7-го февраля 1902 г.

[2]) Зелинскій и Гутта Ж. Р. Х. О. 33, 729; Berl. Ber. 34, 2881.

$$CH_3—CH<(CH_2)(CH_2—CH_2)>CH—CH_3$$

т. к. 90,5°—91°
$[\alpha]_D=1,78°$

$$CH_3—CH<(CH_2)(CH_2—CH_2)>CH—C_2H_5$$

т. к. 120,5°—121°
$[\alpha]_D=4,34°$

$$CH_3—CH<(CH_2)(CH_2—CH_2—CH_2)>CH—C_2H_5$$

т. к. 148°—149°
$[\alpha]_D=2,9°$

Придавая приведеннымъ формуламъ стереохимическое построеніе, не трудно видѣть, что только такія формы указанныхъ углеводородовъ могутъ быть оптически дѣятельными, у которыхъ замѣщающія группы при асимметрическихъ угляхъ находятся въ положеніи cis-trans. Такъ что дѣятельными будутъ, напримѣръ, только такія формы:

(cis) $CH_3—CH<(CH_2)(CH_2—CH_2)>CH—CH_3$ (trans) (trans) $CH_3—CH<(CH_2)(CH_2—CH_2)>CH—CH_3$ (cis)

правый (диметил-(1,3)-пентаметиленъ) лѣвый

Оба асимметрическихъ атома углерода у этихъ формъ не имѣютъ того значенія, которое существуетъ для соединеній съ двумя асимметрическими углями въ открытой цѣпи. Для послѣднихъ потеря однимъ изъ углей условій асимметричности не влечетъ уничтоженія асимметрическаго характера второго углероднаго атома, что однако имѣетъ мѣсто для двузамѣщенныхъ формъ замкнутаго строенія. Одного асимметрическаго атома углерода въ монозамѣщенныхъ циклическихъ системахъ общей формулы C_nH_{2n} быть не можетъ. Однозамѣщенные же дериваты непредѣльныхъ углеводородовъ замкнутаго строенія формулы C_nH_{2n-2} заключаютъ въ своемъ строеніи одинъ асимметрическій углеродный атомъ и извѣстны въ оптически дѣятельныхъ представителяхъ».

12) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и студ. С. Намёткина— о синтетическомъ метил-(1)-циклопентанолѣ (1).

Этотъ третичный спиртъ былъ полученъ изъ циклопентанона (кетопентаметилена Вислиценуса) реакціей съ магнійіодметиломъ. Циклопентанонъ былъ у насъ синтетическій, приготовленный изъ адипиновой кислоты; послѣднюю получали по методу Броуна и Уокера электролизомъ калійной соли эфирноянтарной кислоты.

Метил-(1)-циклопентанолъ (1) представляетъ вещество съ пріятнымъ освѣжающимъ запахомъ, весьма легко растворимое въ обыкновенныхъ органическихъ растворителяхъ. Темп. кипѣнія 82° при 100 мм. и 78° при 80 мм. Послѣ перегонки спиртъ весь закристаллизовался въ видѣ хорошо образованныхъ удлиненныхъ призмъ; кристаллы спирта легко сублимируютъ и плавятся при 36°—37°.

13) Отъ имени Н. А. Орлова—къ характеристикѣ соединеній четырехатомнаго урана. Авторъ описываетъ полученныя имъ соли: $U(C_2O_4)_2 6H_2O$ и $2U(C_2O_4)_2.K_2C_2O_4.8^1/_2H_2O$. Случайно испареніемъ воднаго раствора UCl_4, полученнаго по реакціи Эрштедта изъ U_3O_8, содержащей $Na_2U_2O_7$, удалось получить кристаллы, приближающіеся по составу къ $UCl_4.UO_2.2NaCl.6H_2O$.

14) Отъ имени К. В. Харичкова—о нефти изъ Ферганской области. Нефть изъ мѣстности «Ляканы» Ферганской области относится къ классу параффиновыхъ нефтей. Даетъ 23,8% керосина и ничтожное количество бензина. Параффина 2,6%, сѣры 0,57%. Добывается и эксплоатируется крайне примитивными способами.

15) Отъ его же имени — о непримѣнимости фракціонированнаго сожиганія водорода по способу Винклера при изслѣдованіи натуральнаго газа. Методъ Винклера фракціонированнаго сожиганія при посредствѣ слабо накаленнаго палладированнаго асбеста непримѣнимъ при анализѣ натуральнаго газа. Изопентанъ и, вѣроятно, многіе другіе углеводороды въ этихъ условіяхъ сгораютъ въ присутствіи водорода. Такъ какъ трудно допустить отсутствіе другихъ, кромѣ CH_4, углеводородовъ въ апшеронскихъ газахъ, то прежніе анализы этихъ газовъ не могутъ считаться точными. Систематическій ходъ анализа еще предстоитъ выработать.

Н. С. Курнаковъ, по поводу предыдущаго сообщенія, замѣчаетъ, что при анализѣ по методу Винклера должно соблюдать надлежащую температуру, при которой водородъ сгораетъ, а углеводороды еще не измѣняются.

16) Отъ имени В. Н. Иванова, химика-техника центральной лабораторіи Тентелевскаго химическаго завода. Авторъ предлагаетъ измѣненіе въ устройствѣ ступки Абиха. Именно цилиндрическая часть, въ которой ходитъ пестикъ, разрѣзана вдоль на двѣ поло-

вины. Такое приспособленіе облегчаетъ разборку ступки въ случаѣ заѣданія пестика.

Получена статья С. Н. Реформатскаго—«Симметрическая $\alpha\alpha$-диэтилглутаровая кислота, полученіе ея изъ соотвѣтствующей β-оксикислоты», доложенная на XI Съѣздѣ. Статья передана для напечатанія въ редакцію Журнала.

Кіевскій Педагогическій Музей.

Въ Кіевѣ при управленіи учебнаго округа открывается педагогическій музей съ центральною педагогическою библіотекою. Цѣль этого учрежденія — доставить дѣятелямъ средней и низшей школы возможность наглядно, на образцахъ или по печатнымъ источникамъ, знакомиться съ наилучшей постановкой учебно-воспитательнаго дѣла, а также съ исторіей школы и современнымъ ея состояніемъ въ Россіи и за границей. Въ составъ музея входятъ: 1) коллекціи наглядныхъ пособій и предметовъ, касающихся школьной архитектуры, гигіены и физическаго воспитанія, 2) спеціальная педагогическая библіотека *съ особымъ отдѣломъ учебныхъ руководствъ и пособій и книгъ для класснаго и внѣкласснаго чтенія учащихся.* Книги изъ библіотеки не только выдаются посѣтителямъ музея, но и высылаются для временнаго пользованія по требованіямъ лицъ учебнаго состава среднихъ и низшихъ учебныхъ заведеній во всѣ мѣстности учебнаго округа.

Комитетъ по устройству музея покорнѣйше проситъ всѣхъ сочувствующихъ этому дѣлу и, въ частности, гг. составителей и издателей учебныхъ книгъ и руководствъ не отказать въ полномъ содѣйствіи присылкою одного или нѣсколькихъ экземпляровъ своихъ трудовъ и изданій для ознакомленія съ ними возможно большаго круга лицъ, преподающихъ въ средней и низшей школахъ.

Книги и посылки просятъ адресовать: въ Кіевъ, въ канцелярію учебнаго округа, съ надписью: *для музея.*

КОНГРЕССЪ

натуралистовъ и врачей Сѣвера въ Гельсингфорсѣ 1902 г.

Послѣ того, какъ было рѣшено, что конгрессъ натуралистовъ и врачей Сѣвера будетъ имѣть мѣсто въ Гельсингфорсѣ съ 7-го по 12-е іюля 1902 г., мы имѣемъ честь пригласить на него натуралистовъ Скандинавскихъ странъ, Россіи и Финляндіи.

Конгрессъ обниметъ слѣдующія отрасли науки:

1) математика и астрономія,
2) физика и метеорологія,
3) химія,
4) минералогія и геологія,
5) географія и гидрографія,
6) зоологія,
7) ботаника,
8) анатомія, физіологія и физіологическая химія,
9) патологическая анатомія и бактеріологія,
10) медицина и хирургія,
11) одонтологія.

Покорнѣйше просятъ ученыхъ, желающихъ сдѣлать сообщенія на конгрессѣ, извѣстить объ этомъ генеральнаго секретаря, профессора F. Elfving до 1-го апрѣля 1902 г.

Подробная программа будетъ разослана позже; въ ней будутъ указаны скидки для членовъ конгресса со стоимости проѣзда по финляндскимъ желѣзнымъ дорогамъ и на финляндскихъ пароходахъ.

Гельсингфорсъ, 19-го ноября 1901 г.

Организаціонный комитетъ:

L. Lindelöf.

I. W. Runeberg.
E. A. Homén.
Wilhelm Ramsay.
Anders Donner.
Th. Homén.
R. Tigerstedt.
Otto Engström.
I. A. Palmén.
C. F. Wahlberg.
Edv. Hjelt.
August Ramsay.
Fredr. Elfving.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

316. О зависимости между скрытой теплотой испаренія и плотностью паровъ.

В. Я. Курбатова.

Для рѣшенія одного изъ вопросовъ, поставленныхъ въ экспериментальной части этой работы, пришлось обратиться къ такъ называемому закону Трутона, поэтому я позволю остановиться на исторіи этого замѣчательнаго равенства. Интересно, что отношеніе между плотностью пара вещества и скрытой теплотой испаренія было подмѣчено еще въ началѣ прошлаго столѣтія. 3 окт. 1818 г. Депре представилъ въ Парижскую академію наукъ мемуаръ [1]), въ которомъ сравнивалъ скрытую теплоту испаренія воды, уксусной кислоты и нѣскол. др. жидкостей. На основаніи неточныхъ данныхъ, онъ заключилъ, что скрытыя теплоты испаренія обратно пропорціональны плотности паровъ при температурѣ кипѣнія. А въ слѣдующемъ году А. Юръ (Ure) [2]) въ сочиненіи: «on the relation between the elasticity, temperature and latent heat of different vapours» предложилъ весьма оригинальное равенство. Именно, измѣривъ скрытую теплоту испаренія воды, алкоголя, эфира, нефти, терпентина, азотной кислоты и другихъ жидкостей, онъ нашелъ, что для воды, алкоголя и эфира

скрытая тепл. испар. $\times$ плотн. пара $+$ темпер. испар. $=$ константѣ.

Въ 1843 году Персонъ [3]), опредѣливъ скрытыя теплоты испаренія нѣсколькихъ жидкостей, замѣтилъ, что для скрытой теплоты испаренія есть законъ, подобный закону Дюлонга и Пти для теплоемкостей, и, если вмѣсто единицъ вѣса принимать во вниманіе атомные вѣса, то теплоты испаренія различныхъ жидкостей располагаются точно по порядку ихъ температуръ кипѣнія. Онъ воспользовался этимъ правиломъ для того, чтобы опредѣлить молекулярный вѣсъ паровъ брома, іода, сѣры и ртути и нашелъ, что ихъ молекулы

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 24, 223, *1823*. Exrait d'un memoire sur les chaleurs latentes des divers vapeurs.

[2]) Philos. Mag. 53, 191, *1819*.

[3]) C. R. 17, 498, *1843*.

имѣютъ составъ Br, J, S_2 и Hg [1]). Черезъ три года [2]), пользуясь числами Фавра и Зильбермана, онъ провѣрилъ свои заключенія. Жирныя кислоты не подчинялись правилу; это онъ объяснилъ ихъ ненормальною плотностью пара. Въ этотъ разъ правило было изложено иначе: «количество теплоты, нужное для испаренія вещества при одинаковомъ давленіи, равно для разныхъ веществъ, если объемы полученныхъ паровъ равны; оно больше или меньше соотвѣтственно тому, больше или меньше объемъ испаряющихся веществъ». Всѣ эти выводы были сдѣланы на основаніи весьма неточныхъ опредѣленій скрытыхъ теплотъ испаренія, такъ что первый изслѣдователь, начавшій точныя опредѣленія, Эндрьюсъ [3]), высказываетъ, что есть «зависимость между скрытой теплотой испаренія и плотностью паровъ, но нужно принять во вниманіе и другіе элементы, чтобы выяснить эту зависимость».

Въ 1876 г. Пиктэ [4]) попробовалъ теоретически рѣшить этотъ вопросъ. Онъ изслѣдовалъ случай испаренія и сжиженія жидкости и, принявъ 2 гипотезы—1) что циклъ Карно приложимъ къ этому процессу, 2) что сцѣпленіе (cohésion) молекулъ жидкости одинаково по величинѣ для всѣхъ,—вывелъ формулу скрытой теплоты испаренія. Подставивъ въ нее величины, полученныя Реньо, онъ получилъ тождество, и могъ считать положеніе: «cohésion atomique est constante pour toutes les liquides» доказаннымъ. А такъ какъ подъ словомъ «cohésion» онъ подразумѣвалъ сопротивленіе жидкости переходу въ газообразное состояніе, то прямо вывелъ, что молекулярная скрытая теплота испаренія, дѣленная на абсолютную температуру, есть величина постоянная. Это самое равенство, предугаданное Депре и Персономъ, выведенное теоретически Пиктэ на основаніи чисто опытныхъ данныхъ, высказалъ Трутонъ въ 1884 [5]). Такъ какъ онъ подтвердилъ его большимъ числомъ данныхъ, то съ тѣхъ поръ имъ начали интересоваться многіе ученые. Формулировано оно было Трутономъ въ такомъ видѣ: «молекулярныя количества химически подобныхъ тѣлъ при переходѣ изъ газообразнаго въ жидкое состояніе выдѣляютъ количества теплоты, называемыя скрытыми теплотами испаренія, прямо пропорціональныя ихъ абсо-

---

[1]) Персонъ пользовался ненадежнымъ методомъ испаренія въ сфероидальномъ состояніи.

[2]) C. R. 23, 524, *1846*.

[3]) Pogg. Ann. 75, 501, *1845*.

[4]) Archives de Génève, *1876*, 76.

[5]) Philos. Mag. (5) 18, 54

лютной температурѣ кипѣнія». Мы увидимъ далѣе, что законъ Трутона можно вывести теоретически и что онъ имѣетъ болѣе важное значеніе, чѣмъ полагалъ самъ Трутонъ.

Экспериментальная часть работы посвящена вопросу о составѣ парообразной и жидкой фазы хлористоводороднаго анилина. Интересъ этого изслѣдованія состоитъ въ томъ, что оно расширяетъ наши свѣдѣнія о диссоціаціи аммiачныхъ соединеній. Напомню, что фактъ диссоціаціи нашатыря былъ впервые обнаруженъ въ знаменитомъ опытѣ Пебаля [1]), основанномъ на различной скорости диффузіи HCl и NH_3. Противъ опыта Пебаля Сенъ Клеръ Девилль [2]) выставилъ рядъ возраженій, которыя были опровергнуты изслѣдованіями Карла Тана [3]). Опредѣленія плотностей пара нашатыря дали сначала невѣрные результаты, которые еще болѣе запутали дѣло. Именно С. К. Девилль и Троостъ [4]) получили при температурѣ кипѣнія цинка плотность паровъ 1,00, а при 350°—1,01 вмѣсто 0,924 для нацѣло диссоціированнаго пара. Ошибка состояла въ томъ, что они сравнивали вѣсъ пара нашатыря съ парами іода, который при этихъ температурахъ начинаетъ диссоціировать: $J_2 = 2J$. Слѣдовательно, плотности должны были получиться выше, чѣмъ слѣдуетъ. Однако въ 1891 г. Пуллинджеръ и Гарднеръ [5]) показали, что при 300° плотн. паровъ нашатыря равна половинѣ нормальной. Именно при 300° d = 0,982, 0,986, 0,985 вмѣсто 0,924 для полной диссоціаціи, при 448° d = 0,932. Фактъ диссоціаціи былъ установленъ и для бромистаго и іодистаго аммонія Сенъ Кл. Девиллемъ и Троостомъ [6]). Для ціанистаго аммонія, молекул. вѣсъ котораго 43,99 и плотн. пара теоретич. d = 1,523, Бино [7]) нашелъ d = 0,76, Девилль и Троостъ [8]) при 100° d = 0,79.

Полная диссоціація паровъ была найдена у сульфгидрата [9]), сѣрнистаго аммонія [9]) и теллургидрата [9]) аммонія. То же нашелъ Изамберъ [10]) для сульфгидрата этиламина и діэтиламина. Имъ же и

---

[1]) Lieb. Ann. *1862*, **123**, 99.
[2]) Lieb. Ann. *1864*, **127**, 108. C. R. **56**, 729.
[3]) Lieb. Ann. *1864*, **131**, 129.
[4]) C. R. *1858*, **46**, 239. Lieb. Ann. *1860*, **113**, 42.
[5]) Chem. News. *1891*, **43**, 80.
[6]) C. R. *1863*, **56**, 891. Lieb. Ann. *1863*, **127**, 274.
[7]) Ann. chim. phys. [2] **70**, 264, *1839*.
[8]) C. R. **56**, 891, *1863*. Lieb. Ann. **127**, 279.
[9]) Ann. chim. phys. [2] *1838*, **48**, 435.
[10]) C. R. *1883*, **96**, 708.

А. Науманомъ [1]) былъ установленъ фактъ полной диссоціаціи карбаминовокислаго аммонія по уравненію

$$CH_6N_2O_2 = 2NH_3 + CO_2$$

Далѣе то же было доказано для уксуснокислаго [2]) и бензойнокислаго [3]) аммонія, для хлористоводороднаго анилина [4]) [9]) и этиламина [7]) и для хлористаго, бромистаго и іодистаго фосфонія [5]).

Совокупность этихъ фактовъ приводила нѣкоторыхъ изслѣдователей къ заключенію, что, быть можетъ, аммоніевыя соли вообще не могутъ существовать въ парахъ.

Такое предположеніе оказалось однако не вѣрнымъ. Именно еще Пуллинджеръ и Гарднеръ получили d = 1,128 и 1,141 для нашатыря въ атмосферѣ амміака при темп. 360°.

Въ томъ же году А. Нейбергъ [8]) въ приборѣ для опредѣленія плотности пара при низкихъ давленіяхъ, описанномъ имъ и Лунге [7]), опредѣлялъ плотность паровъ нашатыря. Оказалось, что при температурѣ 254° (пары дифениламина) въ воздухѣ при 25 мм. $d_1 = 1,13$; въ атм. HCl давл. 46 мм. $d_1 = 1,15$, въ атм. амміака 60 мм. $d_1 = 1,68$.

Не вполнѣ убѣдительны опредѣленія плотности паровъ нашатыря, произведенныя нѣсколько раньше В. Рамзаемъ [8]) и Юнгомъ. Они получили по способу Гофмана при 285° и 290 мм. въ среднемъ d относительно водорода 15,0—14,8 вмѣсто 13,38. При этихъ опытахъ, какъ они замѣтили, хлористый водородъ дѣйствуетъ на ртуть прибора.

Въ 1894 году Баккеръ [9]) въ статьѣ «influence of moisture on chemical change» описалъ опыты опредѣленія плотности пара нашатыря въ хорошо просушенномъ приборѣ. Онъ получилъ для температуры кипѣнія ртути d = 2,78 среднее изъ пяти опытовъ. Работа эта была провѣрена въ лабораторіи В. Мейера Гутманомъ [10]). Послѣдній, примѣняя всѣ возможные способы для полученія совер-

---

[1]) Lieb. Ann. *1871*, **160**, 5. Berl. Ber. *1871*, **4**, 780.
[2]) Mixter Amer. Chem. Jour. *1881*, **2**, 153.
[3]) C. R. *1863*, **56**, 891; Lieb. Ann. *1863*, **127**, 274.
[4]) A. Bineau Ann. chim. phys. [2] *1838*, **68**, 438.
[5]) Ullmann. Berl. Ber. **31**, *1898*.
[6]) Berl. Ber. *1891*, **24**, 2543.
[7]) Berl. Ber. *1891*, **24**, 749.
[8]) Phil. Trans. *1886*, ч. I, 100, **177**.
[9]) Journ. Chem. Soc. *1894*, **65**, 615.
[10]) Lieb. Ann. **299**, 279.

шенной сухости и чистоты вещества и приборовъ, получилъ результаты, не вполнѣ согласные съ данными Баккера. Онъ построилъ Викторъ Мейеровскій аппаратъ изъ одного стекла, просушивалъ его фосфорнымъ ангидридомъ и получилъ слѣдующіе результаты (темп. кипѣн. антрахинона 380°). 1) Просушка 2 недѣли d = 13,6; 2) просушка 4 нед. d = 13,8. Въ этихъ двухъ опытахъ выдѣляющійся воздухъ собирался надъ водой, въ двухъ слѣдующихъ надъ сѣрной кислотой. 3) Приборъ сушился 7 недѣль, d = 14,75; 4) приборъ сушился 3 мѣсяца, d = 16,4. Итакъ только при столь тщательной просушкѣ удалось достигнуть, что 60% оставались неразложенными.

Такое положеніе вопроса о диссоціаціи нашатыря и возбудило изслѣдованіе плотности пара хлористоводороднаго анилина при возможно низкихъ температурахъ. Здѣсь можно было ожидать иного результата, такъ какъ, по сравненію съ нашатыремъ, существуетъ громадная разница температуръ испаренія компонентовъ. Анилинъ кипитъ при 184,5°, хлористый водородъ—73,3° при 1,8 атм., тогда какъ въ случаѣ нашатыря амміакъ—38,5°. Съ другой стороны, если бы, какъ это и оказалось, диссоціація была полная, то это былъ бы крайній случай въ ряду: испареніе безъ разложенія (C_6H_6, сложные эфиры), испареніе съ частичной диссоціаціей (вода), испареніе + полная диссоціація. Въ виду только что сказаннаго проф. Д. П Коноваловъ предложилъ мнѣ изслѣдовать испареніе хлористоводороднаго анилина. Работа была произведена подъ его руководствомъ, за которое, какъ и за интересную тему, приношу ему искреннюю благодарность. Результаты работы было сообщены Д. П. Коноваловымъ въ засѣданіи отдѣленія химіи Р. Химическаго Общ. 14 сент. 1900 г. Годъ спустя, нѣкоторыя величины (теплоемкость жидкой соли) были провѣрены при нѣсколько иной обстановкѣ опытовъ и, благодаря имъ, удалось полнѣе выяснить вопросъ.

Для точнаго опредѣленія плотности пара былъ неприложимъ способъ Гофмана, такъ какъ одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи, HCl, дѣйствуетъ на ртуть [1]). Поэтому пришлось воспользоваться косвеннымъ методомъ опредѣленія плотности пара изъ формулы Клаузіуса-Клапейрона

$$\rho = AT(\sigma - \varsigma)\ \frac{dp}{dt}$$

[1]) Рамзай и Юнгъ, см. выше.

Эта формула легко выводится изъ двухъ началъ механической теоріи теплоты для любыхъ измѣненій состоянія тѣла. Въ ней ρ — скрытая теплота процесса, T — абсолютная температура, σ — удѣльный объемъ до, ς — удѣльный объемъ послѣ превращенія, $\frac{dp}{dt}$ — измѣненіе давленія при соотвѣтственномъ измѣненіи температуры, A — термическій эквивалентъ работы. Зная всѣ величины, кромѣ одной, легко вычислить неизвѣстную. Напомню, что этотъ способъ употребляли Рамзай и Юнгъ [1]) для вычисленія скрытыхъ теплотъ испаренія и Винкельманъ [2]) для вычисленія удѣльнаго объема паровъ.

Въ данномъ случаѣ искомая величина — σ, объемомъ жидкости можно принебречь по сравненію съ объемомъ пара [3]), оставалось опредѣлить скрытую теплоту испаренія и температуры кипѣнія при различныхъ давленіяхъ.

Хлористоводородный анилинъ былъ полученъ отъ Кальбаума и представлялъ кристаллическій порошокъ не гигроскопичный, съ запахомъ соляной кислоты. Онъ хорошо растворяется въ водѣ и спиртѣ, при чемъ тотчасъ начинается осмоленіе; сухая соль легко осмоляется при дѣйствіи свѣта. Плавится при 194°, кипитъ при 240° и 760 мм. давленія. При плавленіи сильно уменьшается въ объемѣ (по сравненію съ кристаллами), такъ что расплавленная жидкость собирается внизу сосуда, а верхній комокъ соли, прилипшій къ стѣнкамъ, лишь медленно оплавляется парами; приэтомъ происходитъ возгонка. Кипитъ совершенно спокойно и очень постоянно, хотя и осмоляется. При перегонкѣ легко застываетъ въ узкихъ трубкахъ и такимъ образомъ ихъ легко закупориваетъ. Послѣднее обстоятельство представляло значительное затрудненіе при опредѣленіи скрытой теплоты испаренія.

Изслѣдованіе было произведено по методу перегонки вещества въ калориметрѣ. Для перегонки я пользовался приборомъ проф. Коновалова, изображеннымъ на рис. 1. (табл. IV). (A) Вещество кипитъ въ ретортѣ, пары проходятъ черезъ муфту a въ вертикальную трубку b, тамъ сгущаются и залѣпляютъ колѣно этой трубки. Къ этому времени проходившими парами прогрѣвается муфта и пары по нагрѣтой трубочкѣ c устремляются въ пріемникъ, помѣщенный въ калориметрѣ. Пріемникъ (B) пришлось выработ-

---

1) Phil. Trans. 177, и Zeit. phys. Ch. 1.

2) Wied. Ann. 1.

3) Хвольсонъ, Курсъ Физ. 3, 474.

ботать специально для даннаго вещества. Онъ состоялъ изъ широкой трубки съ расширеніями (5 сант. ширин.) и змѣевика въ 8 оборотовъ, окружавшаго трубку. Змѣевикъ былъ удлиненъ въ вертикальную трубку, которая служила и для прикрѣпленія прибора, и для сообщенія съ воздухомъ. Другой пріемникъ отличался лишь тѣмъ, что змѣевикъ отъ нижняго расширенія начинался вертикальной широкой трубкой и спускался оборотами внизъ. Соль при охлажденіи обращалась въ мелкую пыль, которая плотнымъ слоемъ осѣдала на стѣнкахъ прибора и лишь минимальное количество улетало черезъ змѣевикъ. Перегонный аппаратъ присоединялся къ пріемнику стекляннымъ шлифомъ, который посредствомъ азбестовой ваты насаживался на трубочку перегоннаго аппарата. Латунный калориметръ вмѣщалъ 3700 гр. воды. Онъ былъ окруженъ водяной оболочкой по Бертело. Мѣшалка винтовая приводилась въ движеніе электрическимъ двигателемъ. Термометръ Бекмана (работы Мюллера С.-Петербургъ, 120) раздѣленъ на 0,01°. Отсчеты въ трубу давали тысячныя. Термометръ въ продолженіе всей работы былъ установленъ одинаково; его — 2,8° = 19,3°.

Кромѣ того онъ былъ свѣренъ съ термометромъ калориметрическимъ Бодэна № 8619. Оказалось, что 1° Мюлл.=0,9997° Бодэна. Поправка на лучеиспусканіе вездѣ Реньо-Пфаундлера. Калориметръ закрытъ азбестовыми и картонными покрышками.

Чтобы показать точность метода, приведу опытъ опредѣленія теплоты испаренія воды.

№ 5, 1899 г. 12 февр.

Водяное число калорим. 3838,5 гр.

Пріемникъ 40,516 гр. Перегнано воды = 21,412 гр. Давленіе 769,7 мм. Темп. кип. 100,3°. Повышеніе темп. калориметра = 3,434°.

$$\rho + \int_{22^0}^{100,3} cdt = 615,5 \text{ кал.}$$

$$\int_{22,3}^{100,3} cdt = 78,3 \times 1,003\,^{1)}) = 78,5 \text{ кал.}$$

$$\rho = 615,5 - 78,5 = 537 \text{ калор.}$$

Реньо получилъ 536,7 — 537 калор.

Опредѣленіе скрытой теплоты испаренія хлористоводороднаго анилина.

Опыты велись такимъ образомъ: порошокъ въ ретортѣ, защищенной мѣдной сѣткой, осторожно расплавлялся на маленькомъ

---

[1]) Land. Tabellen.

пламени. По расплавленіи подставлялась большая горѣлка и тотчасъ какъ температура калориметра подымалась на 1° — 2°, горѣлку отставляли и перегонный аппаратъ можно было снять. Температура отмѣчалась каждую минуту.

Опытъ № 11.

Давленіе 758,7 мм., темпер. 244°.

Водяное число 3577 гр.

Вѣсъ пріемника 133,59 гр.

Водяное число его = 30 гр.

Перегнано вещества = 16,06 гр.

Повышеніе температуры

$$3{,}1499^\circ - 1{,}4940^\circ = 1{,}6499^\circ$$

Слѣдовательно:

$$\rho + \int_{22}^{244} c dt = 367{,}4 \text{ калор.}$$

Опытъ № 14.

Производился такъ же, но пріемникъ былъ второго типа и къ нему былъ присоединенъ кали-аппаратъ съ водой, чтобы учесть количество пыли, улетавшей изъ прибора.

Полное водяное число калориметра 3718 гр.

Вѣсъ пріемника 104,567 гр. вод. число 21 гр.

Перегнано вещества = 19,145 гр.

Повышеніе температуры

$$T + \Delta - t_0 = 3{,}601^\circ + 0{,}0482^\circ - 1{,}7557^\circ = 1{,}8935^\circ,$$

Полная скрытая теплота испаренія при 20° и атмосф. давл.

$$\int_{21}^{244} c dt + \rho = 367{,}8 \text{ кал.}$$

Привѣсъ кали-аппарата былъ 0,005 гр. или 0,03% перегнаннаго количества; величина, которою можно пренебречь.

Разница между двумя этими опытами 0,12%; среднее 367,6 кал.

Слѣдующая серія опредѣленій скрытыхъ теплотъ испаренія была произведена при уменьшенномъ давленіи. Приборы были тѣ же самые, только шлифъ, соединявшій перегонный аппаратъ съ пріемникомъ, былъ насаженъ на азбестово-гипсовую пробку. На вертикальную трубку перегоннаго аппарата и на такую же пріемника надѣвались толстостѣнные каучуки. Такимъ образомъ приборъ былъ совершенно запертъ и затѣмъ каучуки присоединялись къ прибору для уменьшенія или увеличенія давленія. Этотъ приборъ состоялъ изъ водяного насоса для уменьшенія давленія, а для увеличенія давленія впускалась въ приборъ углекислота изъ бомбы; затѣмъ

къ прибору были присоединены 3 склянки, каждая въ 7 литровъ, для ослабленія толчковъ при измѣненіяхъ давленія, ртутный манометръ и регуляторъ давленія. Регуляторъ давленія состоитъ изъ стекляннаго цилиндра, наполненнаго ртутью и запертаго резиновой пробкой. Черезъ пробку проходятъ двѣ трубки: короткая и длинная. Послѣднюю можно погружать въ ртуть до любой высоты. Если, выкачивая воздухъ изъ прибора, присоединить регуляторъ посредствомъ короткой трубки, то давленіе будетъ равно атмосферному, минусъ высота, на которую погружена длинная трубка. Наоборотъ, нагнетая воздухъ и присоединивъ регуляторъ посредствомъ длинной трубки, мы получимъ атмосферное давленіе плюсъ высота, на которую опущена трубка. Слѣдуетъ еще упомянуть, что HCl, продуктъ диссоціаціи изслѣдуемаго вещества, дѣйствуетъ на каучуки и выдѣляетъ сѣроводородъ. Этотъ газъ дѣйствуетъ на ртуть манометра такъ, что черезъ нѣсколько минутъ отчетъ становится совершенно невозможнымъ. Поэтому между манометромъ и приборомъ была помѣщена колонка съ свинцовыми бѣлилами, которыя отлично уничтожаютъ сѣроводородъ. Опыты производились въ томъ же калориметрѣ, какъ и раньше.

2 опыта при давленіи 472,9 мм.

H. Давленіе атмосферы 760 мм.
Разность колѣнъ манометра въ началѣ опыта 288,5 мм..
Такъ держалось во время всего опыта.
Поправка на расширеніе шкалы 1,4 мм.
Исправленная разность манометра 287,1 мм.
Давленіе внутри прибора 760 мм. — 287,1 мм. = 472,9 мм.
Соотвѣтственная температура кипѣнія 230,1° [1]).
Водяное число 3610 гр.
Конечная температура калориметра 22°.
Повышеніе температуры 2,6672° — 0,5526° = 2,1146°.
Перегнано вещества 21,89 гр.

$$\int_{28}^{230} c dt + \rho_{230} = 348{,}7 \text{ калор.}$$

K. Атмосферное давленіе 759,1 мм.
Разность колѣнъ манометра 286,5 мм.
Давленіе внутри прибора 759,1 мм. — 286,5 мм. = 472,1 мм.
Темпер. опыта 230°.
Водяное число 3629 гр.
Перегнано вещества 16,626 гр.

---

[1]) Смотри ниже.

Повышеніе температуры 2,3989° — 0,7878° = 1,6111 гр.

Конечная темп. калориметра 21°.

$$\int_{21}^{230} cdt + \rho_{230} = 351{,}6 \text{ калор.}$$

Разница съ предыдущимъ меньше одного процента.

F. Атмосферное давленіе 758,6 мм.

Разность колѣнъ манометра въ началѣ опыта 371 мм.

» » » въ концѣ » 357 мм.

Давленіе внутри прибора: начало опыта 758,6—371=387,6 мм.: темп. 224,4°;
конецъ опыта 758,6—357=401,6 мм.: темп. 225,3°.

Среднее давленіе 394,6 мм. Температ. 225°.

Водяное число 3625 гр.

Перегнано вещества 12,89 гр.

Повышеніе температуры 2,9564° — 1,676° = 1,2804°.

Конечная темпер. калориметра 19,3°.

$$\int_{19,3}^{225} cdt + \rho_{225} = 359{,}4 \text{ калор.}$$

G. Давленіе атмосферы 751,6 мм.

Разность колѣнъ манометра въ началѣ опыта 189 мм. въ концѣ опыта 192,5 мм.

Средняя разность 190,7 мм.

Исправленная на расширеніе шкалы 189,6 мм.

Слѣдовательно давленіе внутри прибора 751,6 мм. — 189,6 мм. = 562,0 мм.

Температура 234,8°.

Конечная темп. калориметра 18,7°.

Водяное число 3636 гр.

Перегнано соли 17,51 гр.

Подъемъ температуры 2,399° — 0,739° = 1,7239°.

$$\int_{18,7}^{234,8} cdt + \rho_{235} = 358 \text{ кал.}$$

Повѣрочный опытъ 4-го ноября 1901 года № 22.

Разница съ предыдущими опытами въ томъ, что термометръ Бодэна калориметрическій № 8619. Мѣшалка винтовая приводится въ движеніе воздушнымъ двигателемъ.

Давленіе атмосферы 747,1 мм.

Разность колѣнъ манометра: начало опыта 507 — 193 = 304 мм., конецъ опыта 508 — 192 = 306 мм.

Среднее 305 мм. и среднее давленіе 747,1 — 305 = 442,1. Темп. кипѣнія 227,8°. Температура калориметра 18,8°.

Водяное число 3715.

Перегнано вещества 19,182.

Подъемъ температуры 18,9313° — 17,1068° = 1,8245°.

Исправлено на нагрѣваніе отъ лучеисп. 1,8245° — 0,0132° = 1,8113°.

$$\int_{18,8}^{227,9} cqt + \rho = 350{,}7 \text{ кал.}$$

Предыдущіе опыты даютъ величины полной скрытой теплоты испаренія при 20°. Чтобы получить ρ надо вычесть изъ нихъ величину полной теплоемкости отъ 20° до температуры кипѣнія. Опредѣленію этой величины посвящена слѣдующая серія опытовъ. Они производились по способу смѣшенія. Вещество помѣщалось въ платиновую бомбочку, нагрѣвалось до нужной температуры и опускалось въ калориметръ. Калориметръ (вм. 2500 гр.) находился въ водяной оболочкѣ Бертело. Мѣшалка была винтовая и приводилась въ движеніе воздушнымъ двигателемъ. Нагрѣватель былъ отдѣленъ отъ калориметра двумя картонными ширмами на нѣкоторомъ разстояніи одна отъ другой. Онъ состоялъ изъ широкой стеклянной муфты вышиною 30 сант., шир. 9 сант. Муфта была закрыта пробкой, черезъ которую проходила трубка холодильника и широкая пробирка для бомбочки. Бомбочка въ формѣ бутылочки съ длиннымъ горломъ плотно прилегала къ стѣнкамъ пробирки; сверху послѣдняя закрывалась плотно двумя кусками пробки. Бомбочка вѣсила 28,53 гр. Въ ней находилась платиновая мѣшалочка и тоненькій термометръ. Когда повышеніе температуры термометра становилось медленнымъ (1° въ теч. 10 мин.), я осторожно вынималъ термометръ, прогрѣвалъ бомбочку 3—5 мин. Затѣмъ, зажавъ ее въ зажимъ, быстро переносилъ въ калориметръ, замѣчая время переноса по секундомѣру.

Въ калориметрѣ былъ термометръ Бодэна № 8619, дѣленный на 0,02°, въ трубу легко можно отсчитывать 0,001°. Шкала заключала +12°—+22° градуса. Точка 16,9° была свѣрена съ соотвѣтственной точкой эталона Бодэна № 8533. Оказалось полное совпаденіе, поэтому принята поправка послѣдняго при 0°—0,1°. Термометръ бомбочки отъ 0° до 360° (Мюллеръ Спб.) тоненькій былъ настолько длиненъ, что столбикъ выше 180° находился внѣ бомбочки; такъ какъ и часть бомбочки выступала за пробку, то можно было считать, что столбикъ выступалъ отъ 150°. Для поправки термометръ до черты 150° былъ погруженъ въ пары хлористоводороднаго анилина. Поправка оказалась +3°. Что касается до потерь во время переноса изъ нагрѣвателя въ калориметръ, то я избѣгнулъ ихъ слѣдующимъ образомъ. Потеря тепла при переносѣ бомбочки есть функція времени переноса, разности температуръ воздуха и бомбочки, и свойства поверхности бомбочки. Послѣднее обстоятельство во всѣхъ случаяхъ одинаково. Можно предположить что при малыхъ временахъ переноса скорость охлажденія одна и та же для пустой и наполненной бомбочки. При болѣе значительныхъ време-

нахъ переноса пустая бомбочка скорѣе приняла бы болѣе низкую температуру и потому теряла бы меньше тепла, чѣмъ бомбочка съ веществомъ. Если допустить первое, то, вычитая изъ подъема температуры, вызваннаго наполненной бомбочкой, подъемъ отъ пустой бомбочки, съ тѣмъ же временемъ переноса, мы получимъ истинный подъемъ, который получился бы, если самое вещество было моментально перенесено въ калориметръ, а слѣдовательно, послѣдняя величина не зависитъ уже отъ времени переноса. Мы увидимъ, что опыты съ различнымъ временемъ переноса дали одинаковые результаты.

I серія опытовъ.

Въ нагрѣвателѣ хлористоводородный анилинъ. Употребленіе этого вещества представляетъ много выгодъ: 1) оно отлично кипитъ, такъ что можно рекомендовать его вмѣсто эфира бензойноамиловаго при опредѣленіи плотности пара по способу В. Мейера; 2) высоту его паровъ легко регулировать горѣлкой; 3) въ данномъ случаѣ можно было подойти къ самой температурѣ кипѣнія вещества.

Время переноса 1,5 сек.

Сдѣлано 3 опыта съ пустой бомбочкой.

№ 31α. Водяное число 2559. Разность температуръ бомбочки и калориметра 242,2°—15,2°=227°. Повышеніе температуры калориметра 15,2255°—15,1616°= =0,0639°. Чтобы сдѣлать сравнимыми результаты всѣхъ опытовъ данной серіи, нужно привести ихъ къ условіямъ даннаго.

№ 33. Водяное число 2615. Разность температуръ калориметра и бомбочки 225,2°. Подъемъ температуры 0,0673. Если бы водяное число и разность температуръ были бы какъ въ опытѣ № 31α, то подъемъ температуры равнялся бы

$$\frac{0{,}0673 \times 2615 \times 227}{2559 \times 225{,}2} = 0{,}0693.$$

№ 36α. Водяное число 2611. Разность температуръ 227,1°. Подъемъ температуры 0,0613°. Въ условіяхъ опыта № 31α 0,0625. Среднее изъ трехъ опытовъ: подъемъ температуры отъ пустой бомбочки при времени переноса 1,5 сек., водяномъ числѣ 2559 и разности температуръ 227°: 0,0625°.

3 опыта съ наполненной бомбочкой.

№ 36β. Соли въ бомбочкѣ 17,8846 гр. Водяное число 2608 гр. Разность температуръ 225,5°. Подъемъ температуры 0,8482°. Въ условіяхъ этого опыта подъемъ температуры отъ одной бомбочки—0,0635°. Подъемъ отъ одной соли 0,8482°—0,0635°=0,7847 и

$$\int_{16,5}^{242} cdt = 114{,}4.$$

№ 32. Соли въ бомбочкѣ 17,1714 гр. Водяное число 2633 гр. Разность тем-

ператур 224,6°. Для этихъ условій подъемъ отъ одной бомбочки 0,0636°. Подъемъ отъ наполненной бомбочки 0,8248°. Подъемъ отъ одной соли 0,7610 и

$$\int_{17,6}^{242} cdt = 116,7.$$

№ 31β. Соли въ бомбочкѣ 17,2555 гр. Водяное число 2559 гр. Разность температуръ 227°. Подъемъ температуры отъ наполненной бомбочки 0,8484°; соотвѣтственный подъемъ отъ пустой 0,0648. Подъемъ отъ одной соли 0,7836 и

$$\int_{16,5}^{242} cdt = 116,1.$$

Среднее изъ трехъ этихъ опытовъ 115,6. Наибольшее отклоненіе отъ средняго меньше процента. Замѣтимъ, что соль тверда до 194° и въ кристаллахъ обладаетъ весьма плохой теплопроводностью, едва ли поэтому можно было ожидать лучшихъ результатовъ.

II серія опытовъ.

Сдѣлана для опредѣленія теплоемкости жидкой соли. Въ нагрѣвателѣ, устроенномъ по образцу предыдущаго, былъ этиловый эфиръ бензойной кислоты (т. к. 212°) для того, чтобы получить величину полной теплоемкости отъ комнатной температуры до 211°.

Время переноса 1,5 сек.

2 опыта съ пустой бомбочкой.

№ 27β. Водяное число 2603. Разность температуръ 210°—16°=194°. Подъемъ температуры $T-t^\circ$=0,0558°.

№ 26γ. Водяное число 2550. Разность температуръ 209,3°—16,8°=192,5°. $T-t^\circ$=0,0598°. Въ условіяхъ предыдущаго опыта 0,0584°. Среднее 0,0571° для водяного числа 2603 гр. и разности температуръ 194°.

3 опыта съ наполненной бомбочкой.

№ 26δ. Соли въ бомбочкѣ 18,7733 гр. Водяное число 2544. Разность температуръ 210,5°—17,3°=193,2° $T-t^\circ$=0,7991°. Соотвѣтственный подъемъ отъ одной соли 0,7410° и

$$\int_{17,3}^{210,5} cdt = 100,4.$$

№ 27γ. Соли въ бомбочкѣ 19,1586 гр. Водяное число 2598 гр. Разность температуръ 211°—16,9°=194,1°. $T-t^\circ$=0,7946°. Соотвѣтственный подъемъ отъ одной бомбочки 0,0572°; подъемъ отъ одной соли 0,7374° и

$$\int_{16,9}^{211} cdt = 100.$$

№ 29α. Соли въ бомбочкѣ 11,084 гр. Водяное число 2591 гр. Разность температуръ 211°—17,6°=193,6. $T-t^\circ$=0,4856. Соотвѣтственный подъемъ отъ одной бомбочки 0,0570°. Подъемъ отъ одной соли 0,4286° и

$$\int_{17,6}^{211} cdt = 100,6.$$

Время переноса 3 сек.

2 опыта съ пустой бомбочкой.

№ 29β. Водяное число 2596. Разность температуръ 211°—17,6°=193,6. $T-t$=0,0507°.

№ 26α. Водяное число 2550. Разность температуръ 209°—16,9°=192,1°. $T-t°$= =0,0482° или, для условій предыдущаго опыта 0,0472°. Среднее изъ двухъ 0,0489°.

2 Опыта съ наполненной бомбочкой.

№ 28α. Соли въ бомбочкѣ 15,4757 гр. Водяное число 2605. Разность температуръ 211°—17,5°=193,5°. $T-t°$=0,6500°. Соотвѣтственный подъемъ отъ одной бомбочки 0,0490°. Подъемъ отъ одной соли 0,601°.

$$\int_{17,5}^{211} cdt = 101,1.$$

Время переноса 5 сек.

№ 26β. Бомбочка пустая. Водяное число 2546 гр. Разность температуръ 209°—16,8°=192,2° $T-t°$=0,0439°.

№ 25. Соли въ бомбочкѣ 18,6281 гр. Водяное число 2518 гр. Разность температуръ 211,6°—17,6=194°. $T-t°$=0,7971°. Соотвѣтственный подъемъ отъ одной бомбочки 0,0455°. Подъемъ отъ одной соли 0,7514° и

$$\int_{17,6}^{211,6} cdt = 101,5.$$

Итакъ три опыта при переносѣ 1,5 сек. дали 100,4; 100; 100,6 кал., опытъ при переносѣ 3 сек. — 101,1 кал., при переносѣ 5 сек.—101,5 кал. Среднее изъ пяти опытовъ 100,7 для разности температуръ 211° — 17°.

Изъ этихъ результатовъ слѣдуетъ, что предположеніе объ одинаковой потери тепла пустой и наполненной бомбой оправдывается достаточно хорошо.

Итакъ

$$\int_{17}^{242} cdt = 115,6 \text{ и}$$

$$\int_{17}^{211} cdt = 100,7$$

$$\int_{211}^{242} cdt = \int_{17}^{244} cdt - \int_{17}^{211} cdt = 115,6-100,7 = 14,9$$ калор. или средняя теплоемкость за этотъ промежутокъ.

$$c_{211}^{244} = \frac{14,9}{31} = 0,481 \text{ калор.}$$

Не всегда конечная температура калориметра была равна 17°, однако опредѣленіе достаточно точное теплоемкости твердой соли

было бы весьма затруднительно вслѣдствіе плохой теплопроводности соли, да и не было въ этомъ надобности, такъ какъ поправка была весьма невелика. Поэтому теплоемкость была принято по правилу Джуля Коппа. Въ самомъ дѣлѣ изъ работъ Ст. Мейера [1]) и Е. Обеля [2]) видно, что наибольшія отступленія отъ закона Джуля Коппа не превосходятъ 10%. Вычисленная величина теплоемкости изслѣдуемаго вещества была 0,278. Ошибка въ этой величинѣ въ 10% при наибольшей разницѣ температуръ 5° будетъ имѣть незамѣтное вліяніе. Вычисленіе было произведено такъ: по Коппу, молекулярная теплоемкость равна суммѣ атомныхъ теплоемкостей:

$$\mu c = \Sigma n_i \; a_i \; c_i$$

Молекулярный вѣсъ соли 129,5; атомная теплоемкость углерода—1,8; водорода — 2,3; хлора и азота — 6,4 [3]).

$$C = \frac{1,8 \times 6 + 2,3.8 + 2,64}{129,5} = 0,278.$$

Опредѣленіе точекъ кипѣнія при различныхъ давленіяхъ.

Приборъ, предложенный для этой цѣли проф. Д. П. Коноваловымъ, состоитъ изъ высокой стеклянной трубки шириною 4,5 сант. съ шаромъ внизу, отдѣленнымъ отъ остальной части перехватомъ.

Перехватъ поддерживаетъ внутреннюю трубку шириною 1,5 сант.; на верху этой трубки находятся 4 выступа, удерживающіе ее въ вертикальномъ положеніи. На высотѣ 7 сант. надъ перехватомъ къ широкой трубкѣ припаянъ холодильникъ. Наружная трубка заперта сверху резиновой пробкой, къ которой на платиновой проволокѣ подвѣшенъ термометръ. Термометръ до 550° съ азотомъ сверху ртути провѣренъ въ Reichs Anstalt (№ 1894); поправка при 240° +2,5°. Въ шаръ помѣщали вещество. Приборъ былъ весь закутанъ азбестомъ для лучшаго прогрѣванія; на шаръ также былъ надѣтъ кусокъ азбеста, чтобы защитить пары отъ перегрѣванія.

Трубка холодильника была присоединена изъ аппарату для уменьшенія и увеличенія давленія. Приборъ по приведеніи жидкости въ кипѣніе прогрѣвался 15 мин. Затѣмъ уменьшалось или увеличивалось до желаемой степени давленіе и дѣлался отсчетъ. Термометръ былъ раздѣленъ на 1°, отчетъ въ трубу давалъ 0,1°. Давленіе

---

[1]) St. Meyer. Ueber additivitait der Atomwärme. Drude's Ann. 2.

[2]) E. Aubel. Drude's Ann. 4 (*1901*) 420.

[3]) Хвольсонъ, курсъ физики. 3, 207.

атмосферы замѣчалось въ началѣ и концѣ опыта и затѣмъ интерполяціей получалось для каждаго отчета, для чего замѣчалось время отчета. Полученные результаты трехъ серій опытовъ нанесены на миллиметровую бумагу и дали хорошую кривую. На слѣдующей таблицы приведены температуры, наблюденныя и полученныя изъ кривой.

Таблица I.

Давленіе мм.	Температура изъ кривой.	Температура наблюденій.	Разность.	Давленіе мм.	Температура изъ кривой.	Температура наблюденій.	Разность.
300	217,1	—	—	638	238,4	238,4	0
310,2	218,4	218,5	+0,1	650	239	—	—
329,3	219,7	219,7	0	700,4	241,3	241,3	0
341,5	220,7	220,6	—0,1	703	241,5	241,5	0,0
353,5	221,7	221,6	—0,1	740,7	243,2	243,1	+0,1
393,4	224,6	224,5	—0,1	760	244	—	—
398,7	225	224,5	—0,5	765,3	244,2	244,1	—0,1
400	225	—	—	800	245,5	—	—
419,9	226,5	226,4	—0,1	801,7	245,5	245,6	—0,1
438	227,6	227,7	+0,1	822,1	246,4	246,5	+0,1
494,1	231,1	231,3	+0,2	833,2	246,8	246,8	0
500	231,6	—	—	849,6	247,4	247,5	—0,1
541,3	233,7	233,5	—0,2	850	247,45	—	—
550	234,2	—	—	—	—	—	—
588,6	236,2	236,1	—0,1	—	—	—	—
600	236,8	—	—	—	—	—	—

Данныя для величинъ полныхъ скрытыхъ теплотъ испаренія и полныхъ теплоемкостей позволяютъ вычислить истинныя скрытыя теплоты испаренія.

Давленіе 760 мм. Темп. 244°

опыты № 11 и № 14 даютъ

$$\int_{22}^{244} cdt + \rho = 367{,}4 \text{ кал. и } \int_{20}^{244} cdt + \rho = 367{,}8 \text{ кал.}$$

Среднее 367,6 калор.

$$\int_{20}^{244} cdt = \int_{17}^{242} cdt + \int_{242}^{244} cdt + - \int_{17}^{20} cdt = 115{,}6 + 0{,}962 - 0{,}278 \times 3 = 115{,}6$$

Слѣдовательно $\rho = 367{,}6 - 115{,}6 = 252{,}0$ кал.

Опыты *H* и *K*.

Давленіе **473** мм. Темп. кип. **230°**

опытъ *H* $\int_{22}^{230} cdt + \rho = 348{,}7$ кал.

опытъ *K* $\int_{21}^{230} cdt + \rho = 351{,}6$ кал.

Среднее 350,1 кал.

$$\int_{21{,}5}^{230} cdt = \int_{17}^{242} cdt - \int_{230}^{242} cdt - \int_{17}^{21{,}5} cdt = 115{,}6 - 0{,}486 \times 12 - 0{,}278 \times 4 = 108{,}7$$

$$\rho = 350{,}1 - 108{,}7 = \mathbf{241{,}4}.$$

Опытъ *F*.

Давленіе **394,6** мм. Температура кип. **225°**

$$\int_{19{,}3}^{225} cdt + \rho = 359{,}4$$

$$\int_{19{,}3}^{225} cdt = \int_{17}^{242} cdt - \int_{225}^{242} cdt - \int_{17}^{19{,}3} cdt = 115{,}6 - 0{,}486 \times 17 - 0{,}278 \times 2{,}3 = 106{,}7$$

$$\rho = 359{,}4 - 106{,}7 = \mathbf{252{,}7}.$$

Опытъ *G*.

Давленіе **562** мм. Темп. **235°**

$$\int_{18{,}7}^{234{,}8} cdt + \rho = 358 \text{ кал.}$$

$$\int_{19}^{235} cdt = \int_{17}^{242} cdt - \int_{235}^{242} cdt - \int_{17}^{19} cdt = 115{,}6 - 0{,}49 \times 7 - 0{,}28 \times 2 = 111{,}6$$

$$\rho = 358 - 111{,}6 = \mathbf{246{,}4}.$$

Опытъ № 22 1901 года.

Давленіе **442,1** мм. Темп. **227,9°**

$$\int_{19}^{228} cdt + \rho = 350{,}7.$$

$$\int_{19}^{228} cdt = \int_{17}^{224} cdt - \int_{228}^{242} cdt - \int_{17}^{19} cdt = 115{,}6 - 0{,}49 \times 14 - 0{,}28 \times 2 = 108{,}1 \text{ кал.}$$

$$\rho = 350{,}7 - 108{,}1 = \mathbf{242{,}6} \text{ калор.}$$

Имѣя вышеполученныя данныя, можно вычислить уд. объемъ, а слѣдовательно и плотность пара вещества по формулѣ Клаузіуса-Клапейрона

$$\sigma = \frac{\rho}{AT\frac{dp}{dT}}$$

гдѣ

ρ—вышеполученная скрытая теплота испаренія;
T—абсолютная температура кипѣнія изъ кривой;
$\frac{dp}{dt}$—отношеніе увеличенія давленія къ соотвѣтственному повышенію температуры, вычислялось изъ кривой температуры кипѣнія;
A—термическій эквивалентъ работы.

Такъ какъ въ данномъ случаѣ работа измѣряется p—выраженнымъ въ атмосферахъ и σ—выраженнымъ въ литрахъ, то A будетъ «литръ-атмосфера»=24,25.

I.

Давленіе **760** мм. Темп. кип. **244°**.

$$\rho = 252 \text{ кал. } T = 244° + 273° = 517°$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{800—700}{245{,}625—241{,}375} = 23{,}52 \text{ мм.}$$

$$\text{или } \frac{dp}{dt} = \frac{23{,}52}{760} = 0{,}0309 \text{ атм.}$$

$$\sigma = \frac{252}{24{,}25 \times 517 \times 0{,}0309} = 0{,}6504.$$

И слѣдовательно плотность относительно водорода будетъ

$$d_H = \frac{0{,}00367 \times 517}{0{,}6504 \, . \, 0{,}08958} = 32{,}6$$

Здѣсь $\frac{0{,}08958}{0{,}00367 \times 517}$ вѣсъ 1 гр. водорода при абсолютной температурѣ 517°.

Если $d_H = 32{,}6$, то молекулярный вѣсъ пара 65,2. Теоретическая плотность паровъ C_6H_8NCl=129,5. Слѣдовательно, вещество въ парахъ цѣликомъ диссоціировано на C_6H_7N и HCl. Въ такомъ случаѣ теоретическая плотность должна быть 64,7. Вычисленная степень диссоціаціи

$$\alpha_{760 \text{ мм.}} = 100\left(\frac{64{,}7}{32{,}6} — 1\right) = 98{,}4\%.$$

Замѣтимъ, что ошибка въ опредѣленіи скрытой теплоты испаренія 1%—1,5%; въ опредѣленіи $\frac{dp}{dt}$ не больше 0,5%. Такимъ образомъ въ предѣлѣ ошибокъ опыта можно считать, что вещество нацѣло диссоціировано въ парахъ при 760 мм. и 244°.

II.

Давленіе 562 мм. **Темп. кип. 235°.**

$\rho = 246{,}4$ кал. $T = 235° + 273° = 508°$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{600-500}{336{,}79-231{,}5} = 18{,}9 \text{ мм.}$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{18{,}9 \text{ мм.}}{760 \text{ мм.}} = 0{,}02487 \text{ атм.}$$

$$\sigma = 0{,}8041$$

$$d_H = 34{,}8$$

Вычисленный процентъ диссоціаціи

$$\alpha = 85{,}9\%.$$

III.

Давленіе 473 мм. **Темп. кип. 230°.**

$\rho = 241{,}4$ кал. $T = 230° + 373° = 503°$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{500-400}{231{,}5-225} = 15{,}44 \text{ мм.}$$

$$\text{или } \frac{dp}{dt} = 0{,}02032 \text{ атм.}$$

$$\sigma = 0{,}9738$$

$$d_H = 34{,}0$$

$$\alpha = 90{,}2\%.$$

IV.

Давленіе 442,1 мм. **Темп. кип. 227,9°.**

$\rho = 242{,}6$ кал. $T = 228° + 273° = 501°$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{550 - 350}{234{,}2-221{,}5} = 15{,}68 \text{ мм.}$$

$$\frac{dp}{dt} = 0{,}02032 \text{ атм.}$$

$$\sigma = 0{,}9826$$

$$d_H = 33{,}9$$

$$\alpha = 90{,}9\%.$$

V.

Давленіе 394,6 мм. **Темп. кип. 225°.**

$\rho = 252{,}7$ кал. $T = 225° + 273° = 498°.$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{520-320}{232{,}6-219} = 14{,}71 \text{ мм.}$$

$$\frac{dp}{dt} = 0{,}01935 \text{ атм.}$$

$$\sigma = 1{,}134 \text{ и}$$

$$d_H = 34{,}6$$

$$\alpha = 86{,}8\%.$$

Результаты опытовъ показываютъ, что при 760 мм. и 244° диссоціація вещества въ парахъ полная, при немного низшей температурѣ (всего на 15°—20°), несмотря на пониженное давленіе, около 10%—15% молекулъ сохраняются въ видѣ соли. Этимъ подтверждаются вышеприведенные результаты Нейберга, Рамзая и Гутмана (см. выше). Такимъ образомъ изъ суммы наблюденій слѣдуетъ, что какъ самъ хлористый аммоній, такъ и его гомологи могутъ сохранять въ парахъ неразложенныя частицы. Теперь является очень интересный вопросъ: что представляетъ расплавленное вещество: соль или смѣсь двухъ компонентовъ? Напомню, что одинъ изъ гомологовъ нашатыря, хлористый фосфоній, представляетъ ту аномалію, что его критическая температура лежитъ лишь немного выше (50,5°) точки плавленія, и критическій коэффиціентъ значительно выше нормальнаго. Это объясняютъ тѣмъ, что жидкая фаза его есть лишь смѣсь PH_3 и HCl, а не расплавленная соль [1]).

Чтобы рѣшить вышепоставленный вопросъ, пришлось обратиться къ закону Трутона, такъ какъ степень согласія съ нимъ опыта есть отличное средство для обнаруженія ненормальностей при испареніи вещества.

Законъ Трутона, найденный эмпирически, легко вывести изъ формулы Клаузіуса-Клапейрона

$$\rho = AT(\sigma - \varsigma)\frac{dp}{dt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Если въ ней пренебречь объемомъ жидкости и замѣнить σ выраженіемъ

$$\sigma = \frac{1}{\delta_0 m} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{273}$$

здѣсь δ_0—абсолютный вѣсъ 1 мол. водорода, m—молекулярный вѣсъ вещества, то получимъ

$$\rho m = \frac{A}{273\delta_0} \cdot T^2 \frac{dp}{pt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Если бы законъ Гей-Люссака былъ приложимъ къ насыщеннымъ парамъ, то $\frac{dp}{dt}$ было одинаково для всѣхъ веществъ и

$$\frac{\rho m}{T^2} = const.$$

Но это равенство, данное Бути [2]), невѣрно. Немного позже этого ученаго де-Генъ показалъ на основаніи опытныхъ данныхъ,

---

[1]) Guye. Thèses *1891* г. Vant-Hoff, Theor. Ch. 3, 41.
[2]) Journ. de Ph. [2], 4, 26.

что величины $T\frac{dp}{dt}$ весьма постоянны при 760 мм. давленія [1]). Эта константность величины $T\frac{dp}{dt}$ — не случайное совпаденіе. Кривыя температуръ кипѣнія подчинены общему, пока неизвѣстному закону. Такъ еще Реньо [2]) замѣтилъ, что кривыя нормальныхъ жидкостей не пересѣкаются, Рамзай и Юнгъ [3]) показали, что $T\frac{dp}{dt}$ есть величина постоянная для нормальныхъ жидкостей при одинаковомъ давленіи. А если $\frac{dp}{dt} . T=const$, то изъ (2) слѣдуетъ

$$\frac{\rho m}{T}=const,$$

т. е. законъ Трутона.

Можно нѣсколько иначе получить тотъ же результатъ [4]). Подставивъ въ равенство Клаузіуса-Клапейрона $m.\sigma$ изъ $Pm\sigma=RT$ газоваго уравненія Клапейрона, получимъ

$$m\rho=RT^2\frac{dp}{dt}\cdot\frac{1}{P}$$

или

$$\frac{\rho m}{T}=R\frac{lgp}{lgT}.$$

Такъ какъ изъ ученія Ванъ-деръ-Вальса о соотвѣтственномъ состояніи $\frac{lgp}{lgT}$ равно для всѣхъ веществъ при равныхъ приведенныхъ температурахъ [5]), а температуры кипѣнія при давленіи 760 мм. суть равныя [6]), приведенныя для различныхъ жидкостей, то при 760 мм.

$$\frac{\rho m}{T}=const.$$

Такимъ образомъ законъ Трутона не есть простое совпаденіе, но общій законъ для всѣхъ нормальныхъ жидкостей. Остается посмотрѣть, насколько совпадаютъ опытныя данныя, приведенныя въ слѣдующей таблицѣ.

---

[1]) Bull. de l'Ac. Belgique [3], 9, 281, *1885*. Ср. Пагліани Atti della Reale Ac. d. Lin. Rend. [5] 3, *1894*, 2.

[2]) Regnault C. R. 21.

[3]) Philos. Mag. 20, *1885*, 524–530.

[4]) Vant-Hoff, Theor. Ch. 3, 49. Nernst Th. Ch. 316.

[5]) Raveau Journ. de Phys. [3], 6, 432, *1897*.

[6]) Zeit. phys. Ch. 5, 374 Guldberg.

Таблица II.

Названiе.	*m*	*t*	ρ	*K*	
Бромъ	160	58	45,6	22,04	Андр.
»	—	61,6	43,7	20,95	Берт. и Ож. 1
Ртуть	200	350	62,0	19,90	Персонъ.
$SnCl_4$	259,5	112,5	30,5	20,49	Андр.
SO_2Cl_2.	135	72	51,9	20,3	Ожье.
HNO_3	63	86	115	20,2	Берт.
Сѣрнистый углеродъ . .	76	46,2	86,7	20,64	Андр.
» » . .	—	46,1	83,8	19,96	Вюрцъ.
» » . .	—	46,6	85,7	20,37	Рен. 2.
Гексанъ	86	71,5	79,2	19,7	Марш. II.
Октанъ	114	124	70,84	20,28	Луг.
Деканъ	142	159,1	60,06	19,7	»
Бензолъ.	78	80,35	93,4	20,63	Шиффъ.
»	78	80,1	92,9	20,5	Вюрцъ.
»	78	80,2	94,4	20,65	Марш. I.
»	78	80,2	93,6	20,6	Каленбергъ.
Толуолъ.	91,3	111	86,8	20,61	Марш. II.
»	92	110,8	83,6	20,2	Шиф.
Этилбензолъ	106	134,7	76,4	19,86	»
Пропилбензолъ	120	157	71,8	20,0	»
Метаксилолъ	105	139,9	78,3	20,1	»
»	105	138,5	82,8	21,0	Марш. I.
Псевдокумолъ.	120	168	72,8	19,6	Шиф.
Цимолъ	134	175	66,3	19,8	»
Эфиръ муравьинометилов.	59,5	31,8	110,1	21,5	Марш. I.
» муравьиноэтиловый	73,4	53,5	92,2	20,8	Шиф.
» »	—	54,3	94,4	21,1	Марш. I.

Названіе.	m	t	ρ	K	
Эфиръ уксуснометиловый.	73,4	57,3	94	21,0	Шиф.
» »	—	57,1	97	21,5	Марш. I.
» уксусноэтиловый .	87,3	73,1	84,3	21,4	Вюрцъ.
» »	87,32	77,2	88,1	21,9	Марш. I.
» »	—	77	83	20,8	Шиф.
» пропіоновометилов.	—	79,7	89,0	22,0	Марш. I.
» »	—	80	84	21	Шиф.
» муравьинопропилов.	—	81,2	85	21,1	»
» изомасляннометилов.	101	92,3	75,0	20,7	Марш. I.
» »	—	92,5	75,5	21,0	Шиф.
» муравьиноизобутилов.	101	98,0	77,0	21,0	»
» пропіоновоэтиловый.	—	98,7	77	21,0	»
» уксуснопропиловый .	—	102,3	77,3	20,9	»
» »	—	102,3	83,2	22,45	Марш. I.
» маслянометиловый .	—	—	77,3	20,9	Шиф.
» »	—	102,7	79,7	21,4	Марш. I.
» изомасляноэтиловый	116	110	69,2	20,9	Шиф.
» валеріановометилов.	—	116,3	70	20,9	»
» уксусноизобутиловый	—	116,8	69,9	20,9	»
» масляноэтиловый .	—	119	71,5	20,9	»
» пропіоновопропильн.	—	122,6	71,6	20,9	»
» муравьиноизоамилов.	—	124	71,7	20,9	»
» изомаслянопропилов.	130	134	63,9	20,4	»
» валеріановоэтиловый	—	134	64,7	20,6	»
» пропіоновоизобутил.	—	136,8	66,0	20,6	»
» уксусноизоамиловый	—	142	66,4	20,7	»
» изомаслянопропилов.	—	143,6	66,2	20,6	»
» изомасляноизобутил.	144	148,6	60	20,4	»

Названіе.	m	t	ρ	K	
Эфиръ валеріановопропиловый	—	155,5	61,2	20,5	Шиф.
» маслянoизобутиловый	—	156,7	61,9	20,7	»
» пропіоновоизоамилов.	—	160,7	63,1	20,9	»
» изомаслянoизоамилов.	158	183,5	57,7	20,6	»
» валеріановоизобутиловый	—	169	58	20,5	»
» маслянoизоамиловый.	—	178	59,4	20,5	»
» валеріановоизоамилов.	172	187,5	56,1	20,6	»
» этиловый	74	34,9	89,9	21,6	Бриксъ.
» »	—	34,5	88,4	21,3	Вюрцъ.
» »	—	34,8	84,5	20,3	Рамзай.
» щавелевоэтиловый .	146	185,19	68,77	21,9	Лугин.
» угольноэтиловый . .	118	125,8	73,92	21,62	»
» угольнометиловый. .	118	125,8	81,8	21,75	»
Окись этилена	44	13,5	138,6	21,3	Берт.
Метилаль.	76	42,0	89,9	21,5	»
Хлористый метиленъ. . .	84,7	41,6	75,3	20,25	Берт. II.
Хлороформъ	119,1	60,9	58,5	20,84	Вюрцъ.
»	—	—	58,4	—	Марш. II.
CCl_4	153,6	76,4	46,4	20,35	Вюрцъ.
»	—	—	46,6	20,49	Реньо.
»	—	—	46,4	—	Мар. II.
Іодистый метилъ	141,5	42,2	46,2	20,7	Андр.
» »	—	—	45,9	20	Марш. II.
Хлористый этилиденъ . .	98,7	60	67	19,9	Берт. II.
» этилъ. . . .	64,4	21,2	89,3	19,6	Реньо.
Бромистый этилъ	109	38,2	60,4	21,2	Вюрцъ.
» »	—	—	58,6	19,8	Марш. II.

Названіе.	m	t	ρ	K	
Іодистый этилъ	155,5	71,3	46,9	21,1	Андр.
» »	155,5	71,3	46,0	20,3	Каленбергъ.
Бромистый этиленъ . . .	188	131	43,8	20,4	Берт. III.
Бензойный алдегидъ. . .	106	179	89,23	20,9	Луг.
Диэтиламинъ	73	58	91	20,1	Над.
Дипропиламинъ.	101	108	75,7	20,0	Каленбергъ.
Діизобутиламинъ	129	134,5	65,9	20,8	»
α-Пиколинъ	93	129	90,8	21,0	»
Пиридинъ.	79	115,5	101,4	20,6	Луг.
Пиперидинъ.	85	105,8	88,9	20,0	»
Анилинъ	93	184,5	104,7	21,2	»
$CH_3—CO—C_3H_7$	86	92,4	89,9	21,2	»
$C_2H_5—CO—C_2H_5$	86	120,9	91,5	20,9	»
$CH_3—CO—C_4H_9$	114	143,5	82,4	20,6	»
$CH_3—CO—C_6H_{13}$	128	172,9	74,7	21,3	»
$(CH_3)_2{=}C{=}CHCOCH_3$ . .	89	117,5	85,7	20,9	»

Данныя для этой таблицы взяты изъ работъ слѣдующихъ ученыхъ:

Андр.—Andrews. The Quart. Journ. Chem. Soc. 1, 27, *1849*. Методъ перегонки въ калориметръ.

Перс.—Person. C. R. 23, 343, *1846*. По скорости испаренія въ сфероидальномъ состояніи. Ненадежные результаты.

Фавръ—Favre et Silberman. Land. Tabellen.

Вюрцъ—Wiedem. Ann. 11, 38, *1890*. Паровой калориметръ.

Реньо—Ann. Chim. Phys. [4], 24, 375, *1871*. Реньо II. C. R. 21, *1847*.

Марш. I—Miss Marshall. Phil. Mg. *1896*. 41, 50.

Марш. II.—Miss Marshall. Phil. Mg. *1896*, 43, 49. Испареніе при температурѣ кипѣнія, нагрѣваніе токомъ.

Шиффъ.—Lieb. Ann. 234, 338, *1886*.

Бриксъ.—Pogg. Ann. 60, 341, *1842*.

Рамзай.—Ramsay and Joung. Phil. Trans. 177, 313, *1887*.

Лугининъ I—Ann. Phys. [7], 13, 289.

Лугининъ II—Arch. de Génève, 9, 5, *1900*.

Лугининъ III—C. R. 132, 88—89.

Берт. и Ожье.—Ann. Chim. Phys. [5], 30, 410, *1883*.

Бертело II—C. R. 93, 118, *1881*.

Бертело III—С. R. 88, 52, *1879*.
Надеждинъ.—Ж. Р. Х. О., 16, 222, *1884*.
Каленбергъ.—Journ. of phys. Chem. 5. 215.

Изъ таблицы видно, что величина константы Трутона колеблется въ узкихъ предѣлахъ и въ среднемъ равна 21. Замѣтимъ, что здѣсь собраны почти всѣ извѣстныя данныя, полученныя весьма различными методами. Далѣе, однако, приведенъ цѣлый рядъ исключенiй изъ этого закона и если это, какъ старались мы показать выше, дѣйствительно законъ, а не простое совпаденiе, то каждое исключенiе объяснится ненормальностью при испаренiи. Здѣсь возможны два случая: или плотность паровъ не та, которую приняли въ вычисленiи, или испаренiе сопровождается диссоцiацiей такъ, что измѣренная теплота испаренiя равняется теплотѣ испаренiя истинной плюсъ теплота диссоцiацiи. Чтобы подтвердить это, разсмотримъ рядъ извѣстныхъ исключенiй изъ закона Трутона.

1) Уксусная кислота. Молекулярный вѣсъ $C_2H_4O_2 = 60$, $T = 118° + 273° = 391°$.

Для скрытой теплоты испаренiя имѣется рядъ чиселъ $\rho = 84{,}9$ Бертело и Ожье [1]); $\rho = 120{,}8$ Бертело [2]); 101,9 Фавръ и Зильберманъ [3]); $\rho = 97{,}0$ М. Маршаль [4]); $\rho = 89{,}8$ Лугининъ [5]). Числа первыхъ 4-хъ изслѣдователей ненадежны, М. Маршаль работала съ уксусной кислотой довольно низкой точки плавленiя (16,2°). Число В. Ф. Лугинина наиболѣе надежно, особенно если принять во вниманiе предосторожности, принимаемыя имъ при работѣ съ гигроскопическими жидкостями. Да наконецъ это число наиболѣе близко къ теоретически вычисленному Рамзаемъ и Юнгомъ (изъ формулы Клаузiуса - Клапейрона). По Рамзаю $\rho = 92{,}3$ калорiй [6]). Принимая данное Лугинина $K = 13{,}5$, число полученное слишкомъ мало. Давно уже извѣстно, что плотность паровъ уксусной кислоты выше нормальной. Изъ работы Рамзая и Юнга [7]) видно, что плотность пара при 118,1° 50,35 или молекулярный вѣсъ пара—100,7. Въ такомъ случаѣ $K = 23{,}1$. Величина немного превышаетъ нормальную. Изъ этого слѣдуетъ, что при переходѣ въ паръ процентъ диссоцiацiи ничтожно увеличивается. Дѣйствительно, по Рамзаю [8]),

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5], 30, 400, *1883*.
[2]) Essais d. M. Ch. 1, 418.
[3]) Ann. Chim. Phys. (3), 37, 461, *1853*.
[4]) Phil. Mag. [5], 41, 50.
[5]) Arch. de Genève 9, 5—26, *1900*.
[6]) Trans. Chem. Soc. 49, 812, *1886*.
[7]) l. c., стр. 806.
[8]) Zeit. ph. Ch. 15, 113.

коэффиціентъ ассоціаціи при 120° равенъ 1,79, или молекулярный вѣсъ жидкой кислоты $60 \times 1,79 = 100,74$. Какъ видно, величина совпадаетъ съ плотностью пара.

2) Муравьиная кислота $CH_2O_2 = 46$; $T = 100° + 273° = 373°$. Для ρ числа хорошо совпадаютъ: 120,7 Фавръ и Зильберманъ [1]), 120,6 Д. Маршаль [2]), $K = 14,88$. Петерсенъ и Экстрандъ [3]) нашли плотность пара 2,5 при 100°, слѣдовательно молекулярный вѣсъ $2,5 \times 28,92 = 72$ и $K = 19,9$. Величина почти нормальная. Впрочемъ можно гораздо точнѣе высчитать теоретически вѣсъ насыщеннаго пара. $\frac{dp}{dt} = \frac{762-558}{(100°-90°)760} = 0,0268$ атм.[4]). $\sigma = 49,7$ и $d_H = 34,6$. Слѣдовательно, $M = 69,2$ и $K = 22,4$. Итакъ, увеличеніе процента диссоціаціи при переходѣ въ паръ ничтожно.

3) Масляная кислота $C_4H_8O_2 = 88$, $T = 164° + 273° = 437°$, $\rho = 114,7$ [6]), $K = 23,09$.

Величина K немного больше нормальной указываетъ на диссоціацію при переходѣ въ паръ. И дѣйствительно, по Рамзаю и Шильдсу [5]) всѣ изслѣдованныя ими жирныя кислоты, въ томъ числѣ изомеръ данной—изомасляная, имѣютъ ассоціированныя частицы.

4) Валеріановая кислота $C_5H_{10}O_2 = 102$; $T = 175° + 273° = 448°$; $\rho = 103,5$ [6]); $K = 23,57$.

По Рамзаю и Шильдсу, коэффиціентъ ассоціаціи между 78°—132° равенъ 1,70.

5) Азотноватый ангидридъ. Температура кипѣнія 14°—18° или абсолютная 289°. Для этой температуры Бертело [7]) получилъ $\rho = 93,4$, $N_2O_4 = 91,9$ или $NO_2 = 45,9$; $K = 29,8$.

Однако, при 16° часть двойныхъ молекулъ N_2O_4 распалась на одиночныя NO_2. Ванклинъ и Плайферъ [8]) видоизмѣненнымъ ими способомъ Дюма получили удѣльный вѣсъ паровъ относительно воздуха 2,645. (При 11° въ атмосферѣ азота). Въ такомъ случаѣ молекулярный вѣсъ $= 74,4$ и константа $K = 24,6$.

Опредѣленіе Бертело вѣроятно не очень точно. Однако, уже такое уменьшеніе величины константы указываетъ, что число нераспавшихся молекулъ лишь немного больше по сравненію съ

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3], 37, 461, *1853*.

[2]) C. R. 122, стр. 1333, *1896*.

[3]) Berl. Ber. 13, 1191.

[4]) Landolt. Lieb. Ann. Suppl. 6, 129, *1868*.

[5]) Z. phys. Chem. 12.

[6]) Favre et Silb. Loc. cit.

[7]) Ann. de Chim. [5], 30, 382, *1883*.

[8]) Lieb. Ann. *1862*, 122, 245.

жидкостью. Въ самомъ дѣлѣ, по вычисленію Ал. Наумана [1]), при 26,7° всего 19,96% диссоціаціи.

6) Хлористый боръ $BCl_3 = 117,5$. $T = 18,7° + 273° = 292°$; $\rho = 38,3$ [2]); $K = 15,44$.

Наблюденій плотности пара этого вещества точныхъ не имѣется, однако ее можно вычислить изъ формулы Клазіуса-Клапейрона.

Величину $\frac{dp}{dt}$ имѣемъ изъ данныхъ Реньо $\frac{dp}{dt} = \frac{807,5-676,6}{(20°-15°)\times 760} =$ $= 0,03446$ атм. Объемъ 1 гр. насыщеннаго пара $\sigma = 0,1573$ и плотность относительно водорода $d_H = 75,72$.

Слѣдовательно, молекулярный вѣсъ $75,72 \times 2 = 151,4$; $K_T = 19,9$. Величина близкая къ нормальной; несовпаденіе объясняется, вѣроятно, неточностью въ опредѣленіи скрытой теплоты испаренія. Итакъ, если скрытая теплота вѣрно опредѣлена Бертело, то хлористый боръ имѣетъ ассоціированныя частицы, что интересно по аналогіи съ Al_2Cl_6 [3]).

7) Нитрометанъ $CH_3NO_2 = 60$; $T = 101° + 273° = 374°$; $\rho = 116,7$ [4]); $K = 18,7$.

Нитроэтанъ $C_2H_5NO_2 = 74$; $T = 113° + 273° = 386°$; $\rho = 92,0$ [4]); $K = 17,7$.

По аналогіи съ жирными кислотами можно предположить, что жидкость переходитъ въ паръ съ неразложенными частицами. Рамзай и Шильдсъ получили для ассоціаціи нитроэтана между 46,4° и 79,6°—1,7 [5]).

8) Вода $H_2O = 18$, $T = 100° + 273° = 373°$, $\rho = 536,5$, $K = 25,9$.

Плотность насыщеннаго пара воды при 100° нѣсколько выше, чѣмъ соотвѣтствующая формулѣ H_2O. Именно 0,645 вмѣсто 0,623 [6]), слѣдовательно $M = 18,64$ и $K = 26,7$.

Итакъ, количество ассоціированныхъ молекулъ должно сильно уменьшиться при переходѣ въ паръ. По Рамзаю [7]), коэффиціентъ ассоціаціи жидкой воды при 100°—1,4, слѣдовательно молекулярный вѣсъ 25,2, на $^1/_3$ выше вѣса пара.

9) Такую же аномалію, какъ вода, представляютъ спирты, т. е. плотности паровъ почти нормальны, константы Трутона много превышаютъ теоретическую величину и степень ассоціаціи жидкости весьма велика.

---

[1]) Berl. Ber. *1878*, 11, 2045.

[2]) Berthelot, Essais, 1, 418.

[3]) Менделѣевъ. Основы химіи, 5 изд., стр. 504.

[4]) Бертело и Матиньонъ. Bull. Soc. Chim. [3], 9, 867, *1894*.

[5]) Рамзай. Z. phys. Ch. 12.

[6]) Winkelmann. Wied. Ann. 9.

[7]) Рамзай. Z. phys. Ch. 15, 115.

Таблица III.

Названіе.	Мол. вѣсъ.	t	ρ	Константы Трутона.	Величина ассоціаціи по Рамзаю.	Наблюд. ρ.
Метиловый спиртъ	32	64,5	267,5	25,4	ассоціир. сильно.	Вюрцъ.
» »	32	66,5	263,9	24,9		Фавръ.
Этиловый »	46	78,4	208,9	27,3	ассоціир. сильно.	Винк.
» »	—	78,1	205	26,9		Вюрцъ.
» »	—	78,3	201,4	26,4		Лугин.
» »	—	77,9	202,4	26,5		Анд.
» »	—	78,0	206,4	27,04		Шалль.
» »	—	—	227	—		Бриксъ.
» »	—	—	208	—		Депре.
» »	—	78,2	216,5	28,1		Маршаль.
» »	—	78,2	217	28,2		Рамзай.
Пропиловый »	60	96,9	164,1	26,61	ассоціир. сильно.	Лугин.
Изопропилов. »	60	82,2	159,7	26,98	»	»
Бутиловый »	74	116,5	138,2	26,25	»	»
Изобутиловый »	74	107,7	136,2	26,47	»	»
Амиловый »	88	131	121,4	26,44	»	Фавръ.
» »	88	131	120,0	26,13	—	Шалль.
» »	88	130,1	113,8	25,2	—	Лугин.
Гидратъ амилена	88	101,8	105,5	24,8	—	»
Аллиловый спиртъ	58	96,4	163,29	25,63	ассоціир.	»
Этиленгликолъ	62	197	194,64	25,64	»	»
Бензиловый »	108	205	101,4	22,9	—	»
Цетиловый »	242	360	58,5	22,36	—	Фавръ.
Метакрезолъ	108	201,7	100,5	22,9	ассоц. Дют.	Лугин.

Вюрцъ Wied. Ann. **40**. 438 *1890*.
Фавръ и Зильберманъ. Ann. Chim. Phys. [3] **37**. 461.
Винк. Winkelman. Wied. Ann. **9**. 208—358. *1880*.
Лугининъ Ann. Chim. Phys. [7] **13**. 289.
Андр. Andrews, The Quart. Journ. Chem. Soc. 1 **27**. *1849*.
Шалль Schall. Lieb. Ann. **234**. 338. *1886*.
Бриксъ Pogg. Ann. **55**. 341. *1842*.
Депре Ann. Chim. Phys. **24**. 323. *1823*.
Маршаль Phil. Mag. [5] **41**. 50.
Рамзай Philos. Trans. 177. I. Вычислена изъ формулы Клапейрона.
Лугининъ II. Arch. de Génève. **9**. 5—26. *1900*.
Рамзай Z. phys. Ch. **12** и **15**. Капилляр.
Дютуа C. R. **130**. стр. 327. Способъ Рамзая.

10) Ацетонъ. $C_3H_6O = 58$; $T = 56{,}6^\circ + 273^\circ = 329{,}6^\circ$; $\rho = 125{,}3$ Вюртцъ [1]); $\rho = 124{,}7$ Винкельманъ [1]) $K = 221$.

Величина немного выше нормальной и дѣйствительно по Рамзаю [2]) жидкiй диметилкетонъ ассоцiированъ, при чемъ степень ассоцiацiи невысока. Всѣ же высшiе кетоны имѣютъ нормальную константу Трутона [3]), а изслѣдованный Рамзаемъ метилпропилкетонъ оказался не ассоцiированной жидкостью. Интересно, что по даннымъ Лугинина для ацетофенона $C_8H_8O = 120$; $T = 204^\circ + 273^\circ = 477^\circ$; $\rho = 77{,}24$; $K = 19{,}4$, т. е. ассоцiацiя молекулъ сохраняется въ парахъ.

11) Нитрилы.

Названiе.	Молек. вѣсъ.	Температура.	ρ	$\frac{m\rho}{T}$	Изслѣдователи.
Ацетонитрилъ . .	41	81,5°	170,68	19,74	Лугининъ.
—	—	—	173,6	19,9	Календергъ.
Пропiонитрилъ . .	55	97,16°	134,4	19,97	Лугининъ.
Валеронитрилъ . .	83	128°—130°	96,0	19,89	Календергъ.
Капронитрилъ . .	97	156,5°	88,1	19,8	Лугининъ.
Бензонитрилъ . .	103	87,7°	190,9	19,5	»
»	—	87,7°	190	—	Календергъ.

[1]) См. только что привед. таблицу.
[2]) Z. phys. Chem. 12.
[3]) См. таблицу 2.

Данныя таблицы взяты у Каленберга [1]) и Лугинина [2]).

Величина константы лишь немного ниже нормальной. Это, какъ въ случаѣ органическихъ кислотъ, указываетъ, что въ парахъ сохраняются ассоцiированныя молекулы. По Рамзаю, Дютуа и Фредерику [3]), Ги и Малле [4]) степень ассоцiацiи ацетонитрила, пропiонитрила и бутиронитрила очень велика. Относительно того, ассоцiированъ ли бензонитрилъ, существуетъ разногласiе между данными, полученными по методу капилляровъ (работы Ги и Бода [5]) и данными, полученными по способу критическаго коэффицiента (Ги и Малле [4]).

12) Амины. Свѣдѣнiя относительно этого ряда веществъ весьма невелики. Каленбергъ [6]) получилъ для амиламина $C_5H_{13}N = 87$, $T = 95° + 273° = 368°$; $\rho = 98,8$; $K = 23,3$. Величина выше нормальной и указываетъ на диссоцiацiю при испаренiи. Однако для высшихъ аминовъ, совсѣмъ какъ для кетоновъ, величина константы нормальна. Данныя для дипропиламина и дiизобутиламина приведены въ таблицѣ второй. Данныхъ относительно ассоцiацiи аминовъ жирнаго ряда не имѣется. Что касается до ароматическихъ аминовъ, то анилинъ, метиланилинъ и паратолуидинъ при низкихъ температурахъ ассоцiированы [7]).

13) Хлоральгидратъ $CCl_3CH(OH)_2 = 165$, $T = 96,5° + 273° = 370°$; $\rho = 132,3$ [8]) $K = 58,9$.

Ал. Науманъ [9]) опредѣлилъ по способу Гофмана плотность пара при 162 и 78,5° равной 2,85, т. е. половинѣ нормальной 5,714. Тоже самое нашли Муатесье и Енгель [10]) и Рамзай и Юнгъ [11]). Послѣднiе опредѣлили при 102,5 мм. и 78,2°—94,7°/₀ диссоцiацiи. Если примемъ молекулярный вѣсъ смѣси $CCl_3CHO + H_2O = 82,5$, то $K = 29,4$.

---

[1]) Journ. phys. Chem. 5, 225.

[2]) Arch. de Génève 9, 5—26. *1890.*

[3]) C. R. 130. 327.

[4]) C. R. 134.

[5]) C. R. 132. 1481.

[6]) Loco cit.

[7]) Dutoit L. Frederik Z. phys. Chem. 37. 387. C. R. 130 327. Guye et Mallet C. R. 134.

[8]) Ann. Chim. Phys. [5] 12. 536. *1877.*

[9]) Berl. Ber. *1876.* 822.

[10]) C. R. 88. 286 и 861.

[11]) Phil. Trans. 177. 76.

Если наоборотъ принявъ обыкновенную величину $K = 21$, высчитаемъ скрытую теплоту испаренія, то получимъ $\rho = 94,2$.

Вычтя это число изъ опытной величины ρ получаемъ 132,4—94,2= 38,1, количество теплоты, нужное для разложенія жидкой соли. Для 1 мол. 38,1×165=6,300 кал., а получено опытнымъ путемъ 7,3 Кал. Замѣтимъ, что А. Науманъ и Рамзай указываютъ на диссоціацію жидкой фазы. Первый изъ нихъ, перегоняя хлоральгидратъ, замѣтилъ, что перегонъ сильно отличается отъ остатка.

14) Хлоросульфоновая кислота $SO_3HCl = 116,4$; $T = 151° + 273° = 424°$, $\rho = 109,9$ кал. [1]) $K = 29,9$,

Нейманъ и Кехлинъ [2]) при температурѣ кипѣнія анилина получили плотность пара равную половинѣ нормальной.

Изъ всего вышесказаннаго слѣдуетъ, что законъ Трутона хорошо подтверждается опытными данными для тѣхъ жидкостей, которыя извѣстны какъ нормальныя. Всѣ исключенія легко объяснялись той или другой аномаліей, причемъ во всѣхъ случаяхъ эта аномалія была констатирована и другими методами [3]).

Если въ формулу Трутона подставить молекулярный вѣсъ хлористоводороднаго анилина, то получимъ величину константы, превышающую всѣ извѣстныя $K = 63,6$.

Если подставить плотность пара, найденную изъ опытовъ, то получимъ $M = 64,75$ и $K = 31,8$.

Опять таки величина необыкновенно большая, указывающая на то, что при испареніи процентъ диссоціаціи сильно возрастаетъ и слѣдовательно диссоціація въ жидкой фазѣ ничтожна. Въ самомъ дѣлѣ, если бы хлористоводородный анилинъ испарялся безъ разложенія, то константа Трутона имѣла нормальную величину, и скрытая теплота испаренія была бы равна

$$\rho_{выч.} = \frac{21 \times 517}{129,5} = 83,8$$

Такъ что на диссоціацію идетъ 252 кал.—83,8 кал.=168,2 кал. и для 1 моля—21,9 большихъ калорій, т. е. величина весьма большая.

Кромѣ того средняя теплоемкость жидкой соли 0,486, т. е. даже нѣсколько мала для такой высокой температуры. Наконецъ

---

[1]) Ожье C. R. 96 646, *1883*.

[2]) Berl. Ber. *1883*. 16. 602.

[3]) Я позволилъ себѣ не касаться сомнительныхъ опредѣленій скрыт. тепл. испаренія напр. сѣрной кислоты Персона, хлористой сѣры и хлористаго пиросульфурила Ожье, амилена Бертело, такъ какъ не было увѣренности, что эти изслѣдователи имѣли дѣло съ чистыми веществами.

скрытая теплота плавленія r, которую легко высчитать, зная полную теплоемкость и среднюю теплоемкость жидкой и твердой соли, такъ же не велика:

$$r = \int_{20}^{244} cdt - \int_{194}^{244} cdt - \int_{20}^{194} cdt =$$

$= 115,6 - 0,486 \times 50 - 0,278 \times 174 = 42,9$ граммкал.

Такимъ образомъ видно, что до 244° вѣроятно не происходитъ разложенія соли.

Интересно, что теплота образованія жидкой соли изъ газообразныхъ частей, полученная изъ опытныхъ данныхъ, совпадаетъ съ данными, полученными изъ термохимическихъ опытовъ.

Бертело [1]) изъ данныхъ Лугинина даетъ для образованія одного моля твердой соли изъ газообразныхъ анилина и хлористаго водорода 36,1 Кал. или для 1 гр.—278 гр. калорій. Нами же получено для образованія твердой соли изъ газообразной смѣси компонентовъ $252 + 42,9 = 294,9$ калор.

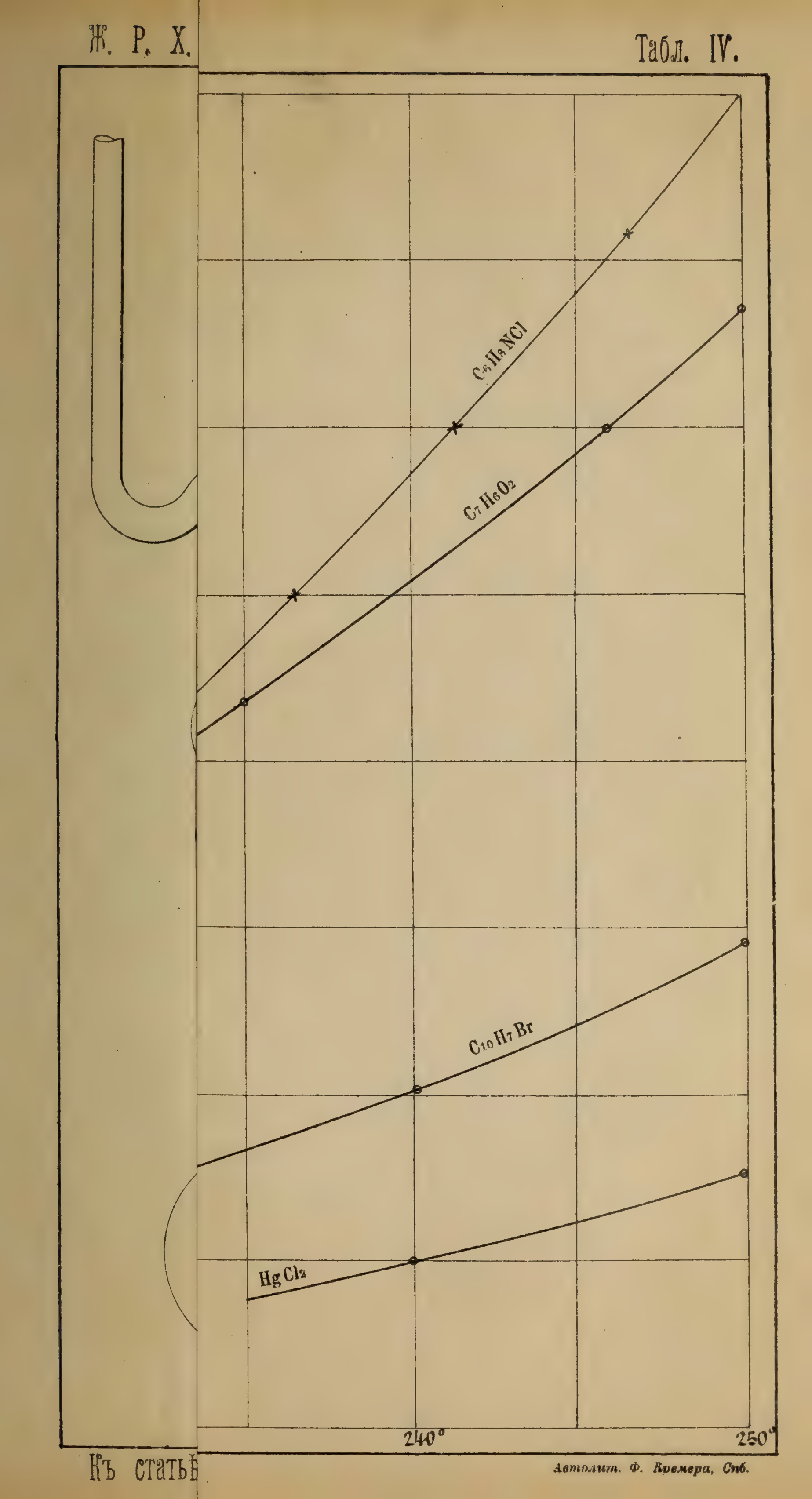
Замѣтимъ, что Мариньякъ [2]) опредѣлилъ теплоту возгонки нашатыря и получилъ 706 кал., тогда какъ Фавръ и Зильберманъ нашли теплоту образованія твердой соли изъ парообр. HCl и $NH_3 =$ $=716—744$ кал.

Результаты опытовъ показываютъ, что по мѣрѣ пониженія температуры процентъ диссоціаціи уменьшается несмотря на низкое давленіе. При 230°—225° всего 90%—85% диссоціированныхъ молекулъ. Съ этимъ обстоятельствомъ отлично согласуется форма кривой равновѣсія между жидкостью и паромъ. Выше было упомянуто о правилѣ Реньо, по которому кривыя кипѣнія нормальныхъ жидкостей не пересѣкаются. Существуетъ рядъ исключеній изъ этого правила и это будутъ какъ разъ ассоціированныя жидкости или диссоціирующія при переходѣ въ паръ. Причина понятна: при низкихъ температурахъ молекулярный вѣсъ и температура кипѣнія выше, при высокихъ наоборотъ. Такимъ образомъ для жидкостей, состоящихъ изъ простыхъ и сложныхъ молекулъ, должны были бы сущесавовать 2 кривыя. Истинная же кривая только на концахъ совпадаетъ съ ними. Понятно что она идетъ круче, чѣмъ нормальныя кривыя. Жидкостей, кипящихъ при температурахъ, близкихъ къ температурѣ хлористоводороднаго анилина, изслѣдовано очень мало.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 21. 355.

[2]) Berl. Ber. 1. *1868*.



Къ статьѣ

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

b
c
a
Б

мм
900
800
700
600
500
400
300
200
100
210°
220°
230°
240°
250°

$C_{10}H_8$
$C_8H_8O_3$
C_6H_4NCl
$C_7H_6O_2$
$C_{10}H_7Br$
$HgCl_2$

Къ статьѣ В. Я. Курбатова.

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

На таблицѣ IV нанесены кривыя нафталина [1]), салициловометиловаго эфира [2]), бензойной кислоты [3]), бромнафталина [4]) и сулемы [5]). Кривая кипѣнія хлористоводороднаго анилина, какъ видно, идетъ круче, чѣмъ остальныя, и пересѣкаетъ кривую кипѣнія бензойной кислоты.

Замѣчательна самая кривая скрытой теплоты испаренія хлоргидрата. Она замѣтно выгнута къ оси температуръ, т. е. какъ разъ наоборотъ тому, что замѣчается для низко кипящихъ жидкостей [6]).

Разъ были опредѣлены скрытыя теплоты испаренія при низкихъ давленіяхъ, то интересно посмотрѣть, оправдывается ли законъ Трутона для низкихъ давленій. Рамзай и Юнгъ показали, что $T\frac{dp}{dt}$ при данномъ давленіи—величина одинаковая для различныхъ жидкостей, а слѣдовательно и $\frac{m\rho}{T} = K$, хотя приведенныя температуры не будутъ равны.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены величины $\frac{m\rho}{T}$ при давленіи 473 мм. Величины ρ взяты изъ формулъ Винкельмана [7]), выведенныхъ изъ опытныхъ данныхъ Реньо.

Т а б л и ц а IV.

Н а з в а н і е.	M	t	T	ρ	$\frac{M\rho}{T}$
Эфиръ	74	22,3	295	90,8	22,8
Четыреххлористый углеродъ . .	154	61,6	334,6	46,7	21,5
Хлороформъ	119	46,6	319,6	60,1	22,3
Ацетонъ.	58	56,3	329	125	22,0
Сѣрнистый углеродъ	76	32,3	305,3	86,4	21,5
Бензолъ	78	65,6	338,6	96,7	22,2

[1]) Carnelley. Tables Boiling and Melting points.
[2]) Рамзай и Юнгъ Phil. Mag. [5] 20. 524.
[3]) Карнелли.
[4]) Рамзай и Юнгъ, Z. phys. Ch. 1. 237.
[5]) Карнелли.
[6]) Рамзай и Юнгъ. Phil. Mag. [5] 23, 129. Z. phys. Chem. 1.
[7]) Wied. Ann. 9.

Изъ таблицы видно, что и въ данномъ случаѣ при низкомъ давленіи величина константы очень постоянна. Конечно для аномальныхъ жидкостей она представляетъ тѣ же аномаліи, какъ и при атмосферномъ давленіи.

1) Уксусная кислота $M = 60$, $T = 103{,}7° + 273° = 381°$, $\rho = 92{,}25$ [1]), $K = 13{,}5$.

2) Вода $M = 18$, $T = 87{,}3° + 27{,}3° = 360{,}3°$, $\rho = 539{,}1$, $K = 26{,}1$.

3) Алкоголь $M = 46$, $T = 66{,}9° + 273° = 340°$, $\rho = 212{,}6$ [2]), $K = 28{,}6$.

4) Хлористоводородный анилинъ. $M = 34 \times 2 = 68$, $T = 230° + 273° = 503°$, $\rho = 241{,}4$, $K = 32{,}6$,

Въ заключеніе слѣдуетъ остановиться на обобщеніи закона Трутона для различныхъ давленій, предложенномъ Линебаржеромъ въ 1895 году. Хотя равенство его совершенно невѣрно, какъ видно будетъ дальше, однако случайное совпаденіе опытныхъ данныхъ привело къ тому, что не только Линебаржеръ призналъ его, но объ немъ упомянуто даже въ нѣкоторыхъ курсахъ физики [3]). Потому я считаю необходимымъ разъяснить этотъ вопросъ.

Линебаржеръ [4]) такъ получилъ свое равенство. Онъ исходилъ изъ уравненія Клаузіуса-Клапейрона въ той формѣ, которую придалъ ему Ле-Шателье:

$$\frac{\rho}{T} dT + A\,(\sigma - s)\,dp = 0$$

Здѣсь ρ-молекулярная скрытая теплота испаренія, s, объемомъ жидкости можно пренебречь. Перемноживъ и раздѣливъ второй членъ уравненія на p, получимъ

$$\frac{\rho}{T} dT + Ap\sigma \frac{dp}{p} = 0;$$

подставивъ сюда $\sigma = v$ изъ газоваго уравненія $pv = RT$ и раздѣливъ обѣ части на T, получимъ

$$\rho \frac{dT}{T^2} + AR \frac{dp}{p} = 0$$

---

[1]) Ramsay and Joung. Journ. Chem. Soc. 9. *1886*, I. 790.

[2]) Phil. Trans. 177. Рамзай и Юнгъ.

[3]) Напр. Хвольсонъ, Курсъ физики 3, 473.

[4]) Amer. Chem. J. [3] 49, 385, *1895*.

Проинтегрировавъ это уравненіе, допуская, что отъ T_0 до T ρ съ температурой не измѣняется (!)

$$2\int_{T_0}^{T} \frac{dp}{p} + \int_{T_0}^{T} \rho\, \frac{dT}{T^2} = 0$$

получаемъ

$$2lg\, \frac{p}{p_0} + \rho \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = 0$$

Перенеся члены, содержащія постоянныя p_0 и T_0 на правую сторону равенства, получимъ

$$2lgp + \frac{\rho}{T} = const.$$

Этотъ выводъ основанъ на совершенно невѣрномъ допущеніи, что ρ съ температурой не мѣняется. Это замѣтилъ уже и Линебаржеръ. Однако опытная повѣрка, казалось, дала величины константы удовлетворительно постоянныя.

Именно онъ высчиталъ константу для бензола, муравьиноэтиловаго эфира, муравьинопропиловаго, уксуснометиловаго, скрытыя теплоты которыхъ были опредѣлены Яномъ [1]) въ бунзеновскомъ калориметрѣ при 7—8 мм. давленія, затѣмъ для хлороформа, четыреххлористаго углерода, сѣрнистаго углерода и этиловаго эфира при 0° [2]). Получилось для всѣхъ веществъ около 40. Однако, это случайное совпаденіе. Чѣмъ меньше температура, тѣмъ больше константа Трутона—первый членъ константы Линебаржера. Наоборотъ, тѣмъ больше и $2\ lgp$. При малыхъ разностяхъ давленій и температуры (какъ было въ таблицѣ Линебаржера [3]) противоположныя измѣненія двухъ членовъ его равенства приблизительно уравновѣшиваютъ другъ друга. Но при большихъ разницахъ давленій величины $\frac{mp}{T} + 2lgp$ сильно измѣняются, какъ видно изъ слѣдующей таблицы, въ которой приведены величины $\frac{mp}{T} + 2lgp$ для давленій отъ $\frac{1}{4}$ до 7 атм.

---

[1]) Z. phys. Ch. 11, 790. *1893*.
[2]) Изъ данныхъ Винкельмана.
[3]) Wied. Ann. 9, 208.

Таблица V.

Четыреххлористый углеродъ.						Эфиръ.				Хлороформъ.			
p	$2lgp$	T	ρ	$\frac{\rho m}{T}$	$\frac{\rho m}{T}+2lgp$	T	ρ	$\frac{\rho m}{T}$	$\frac{\rho m}{T}+2lgp$	T	ρ	$\frac{\rho m}{T}$	$\frac{\rho m}{T}+2lgp$
$\frac{760}{8}$	14,32	293,2	51,04	26,8	41,1	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{760}{2}$	17	329	48,3	22,6	39,6	290	91,6	23,4	40,4	302,6	63,3	24,9	41,9
760	18,5	349,4	46,4	20,35	38,9	308	88,4	21,3	40,3	334	58,5	20,8	39,3
760×2	19,8	474	43,1	17,7	37,5	328,3	86,9	19,6	39,4	356,2	58,9	19,7	39,5
760×4	21,2	503	39,8	15,3	36,5	353	81,6	17,1	38,3	383	56	17,4	38,6
760×7	22,4	531	38,3	13,1	35,5	376	77	15,1	37,5	407	53	15,5	37,9

Какъ видно изъ таблицы, при различныхъ давленіяхъ константа Линебаржера измѣняется на 12 — 15%. Поэтому, будучи вообще не нужной, она не годится и для его формулъ поправокъ температуръ кипѣнія.

Результаты работы слѣдующіе. Выработанъ методъ опредѣленія скрытой теплоты испаренія для легко застывающихъ веществъ.

Опредѣлена скрытая теплота испаренія хлористоводороднаго анилина при различныхъ давленіяхъ.

Опредѣлена полная теплоемкость и теплоемкость жидкой соли.

Выработанъ методъ поправки на время переноса изъ нагрѣвателя въ калориметръ.

Опредѣлена кривая температуръ кипѣнія.

Хлористоводородный анилинъ нацѣло диссоціированъ при 760 мм. и 244°.

При температурѣ ниже всего на 15° около 10% хлоргидрата не разложено, слѣдовательно изслѣдуемое вещество, какъ и нашатырь, можетъ сохранять неразложенныя молекулы въ парахъ.

Какъ слѣдуетъ изъ теоріи и опытныхъ данныхъ, законъ Трутона общій для всѣхъ жидкостей.

При подстановкѣ истиннаго молекулярнаго вѣса паровъ получаемъ константу или нормальную или высшую, указывающую на диссоціацію вещества при испареніи.

Диссоціація въ жидкой фазѣ хлористоводороднаго анилина ничтожна.

Константа Линебаржера не вѣрна и не подтверждается опытными данными.

Изслѣдованіе продолжается.

14-го февраля 1902 года.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

317. О реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ α-хлороспиртовъ.

К. Красускаго.

Въ предыдущей статьѣ [1]) я разсматривалъ реакцію образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ. При этомъ я пришелъ къ заключенію, что первой стадіей реакціи воды на галоидныя соединенія этиленовыхъ углеводородовъ являются моногалоидгидрины гликоловъ. Прямымъ слѣдствіемъ такого взгляда является необходимымъ признать, что реакція образованія алдегидовъ и кетоновъ должна также имѣть мѣсто при дѣйствіи воды на моногалоидгидрины. Для изученія этой реакціи я остановился на α-хлороспиртахъ, такъ какъ другіе моногалоидгидрины гликоловъ труднѣе получать въ чистомъ видѣ.

Какъ при самой работѣ, такъ и теперь при изложеніи, нѣкоторыя реакціи я начинаю съ α-хлороспирта, полученнаго присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену, потому что этотъ монохлоргидринъ былъ у меня въ сравнительно большемъ количествѣ, и изучаемая реакція протекаетъ для него болѣе типично, чѣмъ для нѣкоторыхъ другихъ α-хлороспиртовъ.

Дѣйствіе воды на α-хлороспирты.

Вырабатывая детали способа полученія монохлоргидрина триметилэтилена присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену [2]), я обратилъ вниманіе на слѣдующее обстоятельство. Если

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 791.
[2]) Ж. Р. Х. О. 33, 12.

водный растворъ монохлоргидрина, полученнаго непосредственно присоединеніемъ 1% воднаго раствора хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену, перегонять до половины первоначальнаго объема, то вмѣстѣ съ водой перегоняется кромѣ хлоргидрина еще кетонъ, а въ перегонной колбѣ остается водный растворъ хлористаго водорода. Для выдѣленія монохлоргидрина и кетона перегонъ подвергался эфирной вытяжкѣ. Эфирный растворъ сушился поташомъ, и эфиръ отгонялся на водяной банѣ. Остатокъ послѣ четырехъ перегонокъ съ дефлегматоромъ далъ фракціи:

Первый опытъ.

1)	89° — 97°	23 гр.	при 750 мм. давлен.
2)	106° — 136°	5 «	
3)	139° — 144°	33 «	
4)	Остатокъ около	5 «	

Второй опытъ.

1)	92° — 98°	15 гр.	при 760 мм. давлен.
2)	98° — 137°	5 «	
3)	137° — 144°	19 «	

Первыя фракціи обоихъ опытовъ обладали кетоннымъ запахомъ и съ насыщеннымъ растворомъ кислаго сѣрнистокислаго натрія дали сплошную кристаллическую массу. Кристаллы прожатые бумагой и промытые эфиромъ были разложены воднымъ растворомъ соды. Полученный кетонъ кипѣлъ при 90°—95° при 756 мм. давленія, т. е. его надо было признать за метилизопропилкетонъ. Реактивомъ Толленса можно было обнаружить въ кетонѣ примѣсь алдегида.

Вторыя фракціи въ обоихъ опытахъ съ двусѣрнистою щелочью такъ же частью образовали кристаллическое соединеніе; слѣдовательно, онѣ заключали смѣсь кетона и нормальнаго продукта присоединенія хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену.

Что касается третьихъ фракцій, то онѣ послѣ нѣсколькихъ перегонокъ кипѣли при 140°—142° при 750 мм. давленія; съ кислымъ двусѣрнистымъ натріемъ кристалловъ не давали, и должны быть признаны за монохлоргидринъ триметилэтилена.

Чтобы быть болѣе увѣреннымъ, что въ данномъ случаѣ метилизопропилкетонъ получился дѣйствіемъ воды на монохлоргидринъ триметилэтилена, а не какъ побочный продуктъ реакціи присоединенія хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену, были произведены слѣдующіе опыты.

Монохлоргидринъ триметилэтилена т. к. 140° — 142°, приготовленный уже описаннымъ мною способомъ [1]), былъ растворенъ въ 15 частяхъ воды и кипятился съ обратнымъ холодильникомъ три часа. Жидкость обладала кислой реакціей. Она была нейтрализована

---

[1]) Тамъ же.

содой и при отсаливаніи хлористымъ каліемъ всплылъ слой съ кетоннымъ запахомъ, давшій съ двусѣрнистой щелочью кристаллическое соединеніе, изъ котораго былъ выдѣленъ кетонъ съ т. к. 90°—95°.

Монохлоргидринъ триметилэтилена нагрѣвался въ запаянныхъ трубкахъ съ пятью частями воды при 100° въ продолженіе 8 часовъ. Слой хлоргидрина, находящійся подъ водой до нагрѣванія, исчезъ послѣ нагрѣванія, а на поверхности плавалъ легко подвижный, слегка желтоватый слой. Титрованіемъ ѣдкимъ баритомъ выдѣлившейся при реакціи кислоты было опредѣлено, что 90% хлоргидрина разложилось [1]). Легкоподвижный слой не соединялся съ водой при нагрѣваніи и, какъ по температурѣ кипѣнія, такъ и по отношенію къ двусѣрнистой щелочи оказался метилизопропилкетономъ.

Въ тѣхъ-же условіяхъ монохлоргидринъ триметилэтилена былъ нагрѣтъ при 140°. При этомъ верхній легко подвижный слой частью осмолился и почернѣлъ. Очищенный перегонкой метилизопропилкетонъ съ реактивомъ Толленса реакціи на алдегидъ не обнаружилъ. Выходъ кетона близкій къ теоретическому. Переведенный черезъ кристаллическое соединеніе съ двусѣрнистой щелочью кетонъ кипѣлъ при 93°—95°.

При опредѣленіи плотности пара по способу В. Мейера, видоизмѣненному Д. Коноваловымъ, получено:

0,1304 гр. вещества вытѣснили 35,6 куб. сант. воздуха при 757 мм. давленія и при 20° температуры ванны.

На основаніи этихъ данныхъ вычисленъ частичный вѣсъ 88,05. По теоріи для $C_5H_{10}O$ слѣдуетъ 86,1.

При опредѣленіи удѣльнаго вѣса кетона получено:

Вѣсъ воды при	0°	9,9955
Вѣсъ кетона при	0°	8,2212
» » »	20°	8,0277

Откуда $d_0^0 = 0,8224$; $d_0^{20} = 0,8031$.

На основаніи сказаннаго реакцію разложенія монохлоргидрина триметилэтилена подъ вліяніемъ воды можно выразить слѣдующими уравненіями:

---

[1]) Въ виду того, что при титрованіи ѣдкимъ баритомъ неразложившійся хлоргидринъ такъ же могъ выдѣлить хлористоводородную кислоту подъ вліяніемъ щелочи, дѣлалась слѣдующая поправка. Параллельно и приблизительно такое же время титровался такой же объемъ насыщеннаго воднаго раствора хлоргидрина. Количество кубическихъ сантиметровъ ѣдкаго барита, употребленное на титрованіе раствора хлоргидрина, вычиталось изъ числа кубическихъ сантиметровъ ѣдкаго барита, употребленныхъ въ опытѣ.

1) $(CH_3)_2COHCHClCH_3 = (CH_3)_2CHCOCH_3 + HCl$,
2) $(CH_3)_2CClCHOHCH_3 = (CH_3)_2CHCOCH_3 + HCl$

Первое уравненіе можно считать несомнѣнно доказаннымъ, такъ какъ мною установлено [1]), что присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену указанный въ первомъ уравненіи изомеръ монохлоргидрина находится въ большемъ количествѣ.

Второе уравненіе можно считать только возможнымъ, такъ какъ еще нѣтъ никакихъ указаній на образованіе въ сколько-нибудь значительныхъ количествахъ этого второго изомера монохлоргидрина при соединеніи хлорноватистой кислоты съ триметилэтиленомъ.

Монохлоргидринъ этилена $CH_2OH - CH_2Cl$ разлагается водой гораздо труднѣе. При перегонкѣ съ водой разложенія вовсе не происходитъ. Поэтому, чтобы разложить его въ сколько-нибудь значительныхъ количествахъ при 100°, пришлось увеличить какъ количество воды, такъ и продолжительность нагрѣванія.

Полученный отъ Кальбаума монохлоргидринъ этилена кипѣлъ при 127°—130°. Нагрѣтый 50 часовъ при 100° съ десятью частями воды хлоргидринъ разложился только отчасти. Титрованіемъ образовавшейся кислоты было опредѣлено, что разложилось хлоргидрина около 50%. Водный растворъ послѣ нагрѣванія давалъ реакціи на алдегидъ съ фуксиносѣрнистой кислотой и съ реактивомъ Толленса. До нагрѣванія растворъ хлоргидрина алдегидной реакціи не обнаруживалъ. Изъ воднаго раствора кромѣ неразложившагося монохлоргидрина выдѣленъ также этиленгликолъ.

Итакъ, реакцію разложенія монохлоргидрина этилена можно выразить уравненіемъ $CH_2OHCH_2Cl = CH_3CHO + HCl$.

Монохлоргидринъ пропилена CH_3CHOCH_2Cl я получалъ по способу Оппенгейма [2]) гидратаціей хлористаго аллила. Оппенгеймомъ не было указано, какой концентраціи сѣрную кислоту онъ употреблялъ для реакціи и не дано выхода хлоргидрина. Реакція это примѣнялась Михаэлемъ [3]), который изъ 100 гр. хлористаго аллила получилъ 15 гр. хлоргидрина пропилена; относительно же сѣрной кислоты и Михаэлемъ только упомянуто, что взята была возможно болѣе концентрированная сѣрная кислота. Вслѣдствіе практической простоты полученія монохлоргидрина пропилена этимъ способомъ я разработалъ его подробнѣе.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 15.
[2]) Lieb. Ann. spl. B. 6, 367.
[3]) J. pract. Ch. 60, 455. (Neue Folge).

Дѣйствіемъ нормальной сѣрной кислоты H_2SO_4 на хлористый аллилъ полученъ незначительный выходъ хлоргидрина пропилена, потому что получилось большое количество продуктовъ осмоленія. Продажная крѣпкая сѣрная кислота дала нѣсколько лучшіе результаты. Попытки дѣйствовать продажной крѣпкой сѣрной кислотой, разбавленной половиннымъ объемомъ воды, такъ же не привели къ хорошему результату, такъ какъ въ этихъ условіяхъ хлористый аллилъ не реагировалъ. Сдѣлавъ рядъ опытовъ, измѣняя концентрацію сѣрной кислоты, я остановился на слѣдующемъ способѣ полученія хлоргидрина.

Къ 50 гр. хлористаго аллила т. к. 45° — 46° хорошо охлажденнаго снѣговой водой приливалось по каплямъ 120 — 130 гр. сѣрной кислоты уд. в. 1,825 или 1,830, что отвѣчаетъ 91%—92% H_2SO_4. Въ колбѣ получилось два слоя. Колба оставлялась стоять въ снѣговой водѣ часовъ десять, а затѣмъ снѣга въ охладительный сосудъ болѣе не прибавлялось, и вода мало-по-малу принимала комнатную температуру. По прошествіи сутокъ слои въ колбѣ исчезали и смѣсь превращалась въ темную съ красноватымъ оттѣнкомъ густую жидкость. Колба вынималась изъ ванны, встряхивалась и, если при этомъ начинало происходить разогрѣваніе, то опять погружалась въ водяную ванну и оставлялась тамъ до тѣхъ поръ, пока при взбалтываніи смѣсь больше не разогрѣвалась. Выдѣленіе хлористаго водорода при этихъ условіяхъ незначительное. Затѣмъ содержимое колбы выливалось въ одинъ килограммъ снѣговой воды и перегонялось водянымъ паромъ. Перегонъ отсаливался поташомъ, избѣгая при этомъ разогрѣванія. Всплывшій слой сушился плавленнымъ поташомъ и послѣ нѣсколькихъ перегонокъ получалось отъ 18 гр. до 25 гр. хлоргидрина пропилена т. к. 126°—128°.

Монохлоргидринъ пропилена разлагался дѣйствіемъ воды при 100° подобно хлоргидрину этилена очень медленно. При 12 часовомъ нагрѣваніи съ 10 частями воды разложилось только 15% хлоргидрина. Поэтому реакція разложенія хлоргидрина была произведена при 140°—160°. Послѣ 5 часовъ нагрѣванія содержимое трубки было бураго цвѣта и выдѣлило много смолы. На поверхности всплылъ небольшой черный слой. Для отдѣленія отъ смолы жидкость была перегнана. Перегонъ отсоленъ поташомъ и всплывшій слой былъ высушенъ плавленнымъ поташомъ. При перегонкѣ онъ кипѣлъ въ количествѣ 1,2 гр. (изъ 8 гр. хлоргидрина) при 56°—58°. Съ двусѣрнистой щелочью давалъ сплошную кристаллическую массу и съ кристалломъ іода въ присутствіи щелочи далъ тотчасъ же іодо-

формъ, т. е. полученный продуктъ разложенія хлоргидрина пропилена былъ ацетонъ. Реакціи на алдегидъ онъ не обнаружилъ, потому что образующійся въ описанныхъ условіяхъ пропіоновый алдегидъ весь осмолился. Алдегидъ былъ обнаруженъ реактивомъ Толленса при нагрѣваніи хлоргидрина пропилена съ водой при 100°.

Итакъ, реакцію разложенія монохлоргидрина пропилена подъ вліяніемъ воды можно выразить слѣдующими уравненіями:

$$CH_3CHOHCH_2Cl = CH_3COCH_3 + HCl$$
$$CH_3CHOHCH_2Cl = CH_3CH_2CHO + HCl$$

Монохлоргидринъ псевдобутилена $CH_3CHOHCHClCH_3$ до сихъ поръ еще не былъ полученъ. Изслѣдованіемъ его мы занимались вмѣстѣ съ Я. Г. Абрамсономъ. Псевдобутиленъ мы получали сперва разложеніемъ спиртовой щелочью вторичнаго іодистаго бутила. Вторичный іодистый бутилъ былъ приготовленъ изъ вторичнаго бутиловаго спирта, полученнаго способомъ Вагнера изъ уксуснаго алдегида и цинкэтила. Изъ 244 гр. вторичнаго іодистаго бутила т. к. 116,5°—119° получено 22 литра псевдобутилена.

Присоединеніе однопроцентной хлорноватистой кислоты производилось въ условіяхъ, уже описанныхъ мною [1]) при изобутиленѣ. Реакція присоединенія хлорноватистой кислоты къ псевдобутилену идетъ гораздо чище, чѣмъ при изобутиленѣ. Побочныхъ маслянистыхъ, не растворимыхъ въ водѣ, продуктовъ здѣсь совершенно не получалось. Хлоргидринъ изъ воднаго раствора извлекался эфиромъ. Эфирный растворъ сушился поташомъ и послѣ отгонки эфира хлоргидринъ можно было фракціонировать въ обычныхъ условіяхъ, не перегоняя его предварительно подъ уменьшеннымъ давленіемъ, какъ это необходимо для хлоргидрина изобутилена. Послѣ двухъ перегонокъ съ дефлегматоромъ получены фракціи:

1) 134°,5—136°	6 гр.	при 760 мм. давленія.
2) 136° —137,5°	49,5 гр.	
3) 137,°5—138°,5	7 гр.	

При анализѣ фракціи т. к. 136°—137°,5 получены слѣдующіе результаты:

1) 0,2522 гр. вещества при сожиганіи съ окисью мѣди и серебрянною спиралью дали 0,4061 гр. углекислоты и 0,1884 гр. воды.

2) 0,2301 гр. вещества дали по способу Каріуса 0,3035 AgCl.

3) 0,5296 гр. вещества дали 0,7003 гр. AgCl.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 5.

	Найдено			Вычислено для
	1	2	3	C_4H_9OCl
C	43,92%	—	—	44,22%
H	8,37%	—	—	8,37%
Cl	—	32,61%	32,69%	32,66%

Первая и третья фракціи заключали количество хлора, близкое къ теоретическому для хлоргидрина псевдобутилена. Слѣдовательно, въ указанныхъ условіяхъ получено хлоргидрина псевдобутилена 50% теоретическаго выхода.

При опредѣленіи удѣльнаго вѣса монохлоргидрина псевдобутилена т. к. 136°—137° получено:

Вѣсъ воды при 0°	9,9943 гр.
Вѣсъ хлоргидрина при 0°	10,8619 гр.
Вѣсъ хлоргидрина при 18°	10,6863 гр.

Откуда $d_0^0 = 1,0868$; $d_0^{18} = 1,0692$.

Затѣмъ псевдобутиленъ былъ полученъ изъ бромистаго псевдобутилена. При фракціонированіи Кальбаумскаго бромистаго псевдобутилена можно выдѣлить фракцію, кипящую при 157°,5--158°, составляющую около половины или трети взятаго бромюра. Разложеніе бромюра производилось въ условіяхъ Густавсона дѣйствіемъ цинковой пыли въ растворѣ 70% спирта. Изъ 10 гр. бромюра, растворенныхъ въ 25 куб. сант. спирта и 12 гр. цинковой пыли получалось около одного литра газа.

Реакція присоединенія хлорноватистой кислоты, выдѣленіе и очищеніе хлоргидрина производились уже описаннымъ способомъ. Выходъ хлоргидрина получался такой же, какъ для псевдобутилена изъ вторичнаго іодистаго бутила. Въ данномъ случаѣ былъ полученъ хлоргидринъ псевдобутилена, кипящій послѣ двухъ перегонокъ въ одномъ градусѣ 136°—137°. При опредѣленіи его удѣльнаго вѣса получено:

Вѣсъ воды при 0°	4,9979 гр.
Вѣсъ хлоргидрина при 0°	5,4327 гр.

Откуда $d_0^0 = 1,0870$.

Итакъ, полученный двумя различными способами монохлоргидринъ псевдобутилена кипитъ при одной и той же температурѣ 137°. Эту температуру кипѣнія Бутлеровъ [1]) далъ для монохлоргидрина изобутилена. Такъ какъ всѣ производныя псевдобутилена кипятъ выше производныхъ изобутилена, то и въ данномъ случаѣ является

---

[1]) Lieb. Ann. **144**, 26.

новое доказательство, что А. М. Бутлеровъ не имѣлъ въ рукахъ чистаго монохлоргидрина изобутилена [1]).

Монохлоргидринъ псевдобутилена (псевдобутиленъ изъ вторичнаго іодистаго бутила) растворяется при комнатной температурѣ въ 7 или 8 частяхъ воды. При перегонкѣ воднаго раствора хлоргидрина уже начинается разложеніе его. При нагрѣваніи съ 10 частями воды въ запаянной трубкѣ при 100° въ теченіе 10 часовъ разлагается около 80% хлоргидрина. При этомъ происходитъ нѣкоторое осмоленіе. Полное разложеніе того же воднаго раствора хлоргидрина произошло при 3-часовомъ нагрѣваніи при 120°. Выдѣленъ былъ метилэтилкетонъ т. к. 80°—81° въ количествѣ, близкомъ къ теоретическому. При перегонкѣ кетона первыя капли давали реакцію на алдегидъ, образовавшійся очевидно на счетъ примѣси къ хлоргидрину псевдобутилена хлоргидрина нормальнаго бутилена, такъ какъ по Вагнеру [2]) при разложеніи вторичнаго іодистаго бутила образуется также и нормальный бутиленъ.

При опредѣленіи плотности пара кетона по способу В. Мейера, видоизмѣненному Д. Коноваловымъ, получено:

0,1277 гр. вещества вытѣснили 42,1 куб. сант. воздуха при 758,9 мм. давленія и при 23° температуры ванны.

На основаніи этихъ данныхъ вычисленъ частичный вѣсъ 73,86.

По теоріи для C_4H_8O слѣдуетъ 72,08.

Итакъ разложеніе монохлоргидрина псевдобутилена подъ вліяніемъ воды идетъ по уравненію:

$$CH_3CHOHCHClCH_3 = CH_3COCH_2CH_3 + HCl$$

Монохлоргидринъ изобутилена $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ полученъ былъ уже описаннымъ мною [3]) способомъ. Разложеніе его водой происходитъ съ большой легкостью. Уже послѣ нѣсколькихъ перегонокъ съ 10 частями воды можно обнаружить образованіе изомаслянаго алдегида и хлористаго водорода. При 8-часовомъ нагрѣваніи съ 10 частями воды при 100° разложилось около 70% хлоргидрина. Такъ какъ слоекъ образовавшагося алдегида былъ желтаго цвѣта, то, чтобы не подвергать алдегидъ дальнѣйшему осмоленію болѣе продолжительнымъ нагрѣваніемъ, онъ былъ выдѣленъ и переведенъ черезъ кристаллическое соединеніе съ двусѣрнистой щелочью. Получено 2 гр. алдегида т. к. 61° изъ 10 гр. хлоргид-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 3.

[2]) Диссертація «Къ реакціи окисленія и т. д.», стр. 44.

[3]) Ж. Р. Х. О. 33, 5.

рина. Отъ капли крѣпкой сѣрной кислоты полученный алдегидъ превращался въ твердую кристаллическую массу. Дѣйствіемъ влажной окиси серебра онъ былъ переведенъ въ серебряную соль. При анализѣ соли получены слѣдующіе результаты:

0,2173 гр. серебрянной соли дали при прокаливаніи 0,1199 гр. серебра.

	Найдено	Вычислено для $C_4H_7O_2Ag$
Ag	55,18%	55,35%

Не оставалось никакого сомнѣнія, что въ данномъ случаѣ образовался изомасляный алдегидъ, и разложеніе монохлоргидрина изобутилена подъ вліяніемъ воды можно выразить уравненіемъ:

$$(CH_3)_2COHCH_2Cl = (CH_3)_2CHCHO + HCl$$

Монохлоргидринъ гексилена $C_6H_{13}OCl$ былъ полученъ присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ гексилену изъ маннита. Е. Е. Вагнеръ [1]) установилъ, что отщепленіе іодистаго водорода спиртовой щелочью отъ іодюровъ вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ со смѣшанными радикалами совершается по нѣсколькимъ направленіямъ и предсказалъ, что гексиленъ, получаемый изъ β-іодистаго гексила $CH_3CHJ(CH_2)_3CH_3$ долженъ состоять изъ двухъ изомеровъ: $CH_3CH = CH(CH_2)_2CH_3$ и $CH_2 = CH(CH_2)_3CH_3$.

Въ настоящее время это фактически подтверждено Вельтомъ [2]).

Я не устанавливалъ строенія монохлоргидрина гексилена, потому что когда у меня уже приготовленъ былъ матеріалъ для этой цѣли, появилась статья Михаэля [3]), въ которой онъ заявилъ, что это изслѣдованіе ведется имъ. Не касаясь поэтому пока строенія монохлоргидрина гексилена, я опишу только его реакціи, дополняющія общую картину превращенія α-хлороспиртовъ.

Монохлоргидринъ гексилена былъ полученъ уже раньше Анри [4]) присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ гексилену.

Гексиленъ, перегнанный надъ натріемъ, кипѣлъ у меня 67,5°—68,5° при 765 мм. давленія. Хлорноватистая кислота присоединялась 1% и 4% способомъ, какъ это описано [5]) при приготовленіи монохлоргидрина триметилэтилена. Хлоргидринъ гексилена мало растворимъ въ водѣ (растворяется приблизительно въ 100 частяхъ воды) и выдѣлялся на днѣ бутыли въ видѣ масла. Послѣ присоединенія хлор-

[1]) Диссертація «Къ реакціи окисленія и т. д.», стр. 48.
[2]) Berl. Ber. 30, 1493.
[3]) J. pract. Ch. 64, 106. (Neue Folge).
[4]) C. R. 97, 260.
[5]) Ж. Р. Х. О. 33, 12.

новатистой кислоты дѣлалась эфирная вытяжка безъ предварительнаго фильтрованія отъ нерастворимыхъ въ водѣ маслянистыхъ продуктовъ, какъ это можно было дѣлать для другихъ хлоргидриновъ. Поэтому хлоргидринъ гексилена получался у меня менѣе чистымъ, чѣмъ другіе хлоргидрины. Эфирный растворъ сушился поташомъ, эфиръ отгонялся, и хлоргидринъ перегонялся подъ уменьшеннымъ давленіемъ. При 30 мм. давленія онъ кипитъ около 90°. Перегнанный затѣмъ дважды въ обыкновенныхъ условіяхъ онъ распался на фракціи:

1) До 170°	8 гр.	при 773 мм. давленія.
2) 170°—175°	123 гр.	
3) 175°—183°	17 гр.	

Средняя фракція при повторныхъ перегонкахъ не измѣняла температуры кипѣнія, но всякій разъ при перегонкѣ въ колбѣ оставалось нѣкоторое количество смолы. Перегнанная еще разъ при 18 мм. давленія, она кипѣла при 83° и при анализѣ дала слѣдующіе результаты:

1) 0,3171 гр. вещества дали 0,3385 гр. AgCl.
2) 0,3977 » » » 0,4258 гр. AgCl.

	Найдено		Вычислено для
	1	2	$C_6H_{13}OCl$
Cl	26,39%	26,47%	25,96%

Итакъ, полученный хлоргидринъ заключаетъ количество хлора нѣсколько большее, чѣмъ слѣдуетъ по теоріи, потому что къ нему примѣшанъ хлористый гексиленъ. Это подтверждается тѣмъ, что при обработкѣ хлоргидрина щелочью кромѣ окиси получается нѣкоторое количество углеводорода и часть хлоропродуктовъ остается не прореагировавшей. Выходъ такого хлоргидрина получается въ описанныхъ условіяхъ 70% теоретическаго.

При нагрѣваніи съ 6 частями воды при 100° въ продолженіе 7 часовъ разложилось около 50% монохлоргидрина гексилена. При этомъ тяжелый слой хлоргидрина всплылъ на поверхность воды и значительно осмолился. При фракціонированіи слоя выдѣленъ кетонъ, кипящій при 125°, не соединяющійся съ водой при 100° и съ двусѣрнистою щелочью образовавшій сплошное кристаллическое соединеніе. Образованіе кристаллическаго соединенія произошло не сразу, а сперва при взбалтываніи съ $NaHSO_3$ выдѣлился студенистый осадокъ, который затѣмъ при стояніи превратился въ кристаллическій.

Такимъ образомъ монохлоргидринъ гексилена при нагрѣваніи

съ водой, какъ и другіе монохлоргидрины, разлагается на кетонъ и хлористый водородъ.

Монохлоргидринъ тетраметилэтилена $(CH_3)_2COHCCl(CH_3)_2$ былъ полученъ присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ тетраметилэтилену. Онъ получался уже раньше этимъ способомъ Эльтековымъ [1]). Кутюрье [2]) получилъ его дѣйствіемъ хлорокиси фосфора на пинаконъ.

Тетраметилэтиленъ, полученный по способу Тиле [3]), кипѣлъ у меня при 73° — 74°. Выходъ углеводорода получился 43% теоретическаго. Углеводородъ былъ разбавленъ пятью объемами эфира, и присоединеніе 2% хлорноватистой кислоты производилось послѣдовательно малыми порціями, какъ это описано [4]) при хлоргидринѣ триметилэтилена. При этомъ особенное вниманіе обращалось на то, чтобы въ продуктахъ реакціи находился всегда избытокъ углеводорода. Эфирный растворъ хлоргидрина сушился поташомъ и хлоргидринъ кристаллизовался изъ эфира. Въ тѣхъ случаяхъ, когда эфиръ предварительно отгонялся, хлоргидринъ тетраметилэтилена кристаллизовался не весь и тогда прибавка небольшого количества воды вызывала кристаллизацію остававшейся жидкости. Предполагая сперва, что кристаллизація идетъ лучше въ соприкосновеніи съ водою отъ того, что образуется гидратъ хлоргидрина, подобно пинакону, я сдѣлалъ анализъ хлоргидрина, закристаллизованнаго въ присутствіи воды. Кристаллы были отжаты бумагой и при анализѣ дали слѣдующіе результаты:

0, 3632 гр. вещества дали 0,3713 гр. AgCl

Найдено:	Вычислено для $C_6H_{13}OCl$
Cl — 25,27%	25,96%

На основаніи этого анализа нельзя предполагать въ данномъ случаѣ образованія гидрата хлоргидрина.

Въ описанныхъ условіяхъ я получилъ около 40% теоретическаго выхода хлоргидрина тетраметилэтилена. При полученіи его происходила значительная потеря вещества при кристаллизаціи, такъ какъ хлоргидринъ тетраметилэтилена очень летучъ. Кристаллизуется онъ длинными иглами, плавится при 60° и кипитъ около 146° при 770 мм. давленія. При перегонкѣ хлоргидринъ разла-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 14, 390.
[2]) Ann. Chim. phys. [6] 26, 441.
[3]) Berl. Ber. 27, 455.
[4]) Ж. Р. Х. О. 33, 13.

гается съ выдѣленіемъ хлористаго водорода. Послѣ двухъ перегонокъ только часть его закристаллизовалась при комнатной температурѣ. Прибавка воды и въ данномъ случаѣ вызвала кристаллизацію жидкой части, откуда я заключаю, что образующіеся продукты разложенія монохлоргидрина тетраметилэтилена мѣшаютъ его кристаллизаціи, и вліяніе воды основывается на томъ, что продукты разложенія хлоргидрина, какъ хлористый водородъ, растворяются въ водѣ. Вода, бывшая только нѣсколько минутъ въ соприкосновеніи съ жидкой, не кристаллизующейся безъ воды частью хлоргидрина, имѣла всегда кислую реакцію.

Способность монохлоргидрина тетраметилэтилена легко разлагаться съ выдѣленіемъ хлористаго водорода послужила поводомъ попробовать реакцію воды на хлоргидринъ при комнатной температурѣ. И дѣйствительно, съ 10 частями воды кристаллы монохлоргидрина тетраметилэтилена черезъ двѣ недѣли при комнатной температурѣ совершенно исчезли, и на стѣнкахъ трубки появились маслянистыя капли. Вода приняла кислую реакцію. Запахъ былъ ясный пинаколина. Къ продуктамъ реакціи былъ прибавленъ поташъ до насыщенія воднаго слоя и при отгонкѣ съ водой гнался пинаколинъ. Онъ не отдѣлялся отъ воды, а прямо былъ переведенъ въ оксимъ дѣйствіемъ хлористоводороднаго гидроксиламина и соды. Осадокъ оксима пинаколина выдѣлился тотчасъ же послѣ встряхиванія. Прожатый бумагой онъ плавился при 74°—76°. Изъ 2 гр. хлоргидрина получено 0,4 гр. оксима пинаколина.

Въ оставшейся послѣ отгонки жидкости верхній слоекъ закристаллизовался и какъ по виду кристалловъ при кристаллизаціи ихъ изъ воды, такъ и по температурѣ плавленія былъ гидратомъ пинакона. Послѣдній образовался при кипяченіи непрореагировавшаго хлоргидрина съ насыщеннымъ растворомъ поташа, что у меня доказано отдѣльнымъ опытомъ.

Итакъ, разложеніе монохлоргидрина тетраметилэтилена подъ вліяніемъ воды на пинаколинъ и хлористый водородъ происходитъ даже при комнатной температурѣ:

$$(CH_3)_2COHCCl(CH_3)_2 = CH_3COC(CH_3)_3 + HCl$$

Картина разложенія α-хлороспиртовъ подъ вліяніемъ воды на соотвѣтственные алдегиды или кетоны и галоидоводородную кислоту вполнѣ аналогична съ превращеніемъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ. Здѣсь для α-хлороспиртовъ можно при-

мѣнить тѣ же правила, которыя установилъ А. П. Эльтековъ для галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ: въ какихъ случаяхъ образуется алдегидъ, въ какихъ кетонъ, или смѣсь того и другого. Точно также здѣсь не при всякихъ условіяхъ реакціи можно открыть алдегидъ, потому что онъ въ кислой средѣ при нагрѣваніи осмоляется. Тѣмъ не менѣе, измѣняя условія реакціи такъ, чтобы не было продуктовъ осмоленія, образующійся алдегидъ всегда можно обнаруживать. Поэтому и сама реакція эта иногда можетъ служить съ одной стороны для опредѣленія строенія этиленоваго углеводорода, къ которому присоединена хлорноватистая кислота, а съ другой стороны для опредѣленія строенія α-хлороспиртовъ.

Эта реакція безсильна опредѣлить въ α-хлороспиртѣ точное положеніе галоида и гидроксильной группы. Она можетъ только указать пару атомовъ углерода, у которыхъ находится галоидъ и гидроксилъ. Напримѣръ: монохлоргидринъ пропилена $CH_3CHOHCH_2Cl$ образуетъ ацетонъ, т. е. карбонильная группа происходитъ отъ того атома углерода, у котораго былъ гидроксилъ, а монохлоргидринъ изобутилена $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ образуетъ изомасляный алдегидъ, т. е. карбонильная группа происходитъ отъ углерода, у котораго стоялъ галоидъ.

Прямымъ слѣдствіемъ такого факта является, что раньше, чѣмъ образуется алдегидъ или кетонъ, α-галоидоспиртъ претерпѣваетъ измѣненіе и превращается въ промежуточное вещество, которое можетъ образоваться независимо отъ первоначальнаго положенія галоида и гидроксильной группы при тѣхъ двухъ атомахъ углерода, на счетъ одного изъ которыхъ далѣе образуется карбонильная группа.

Совершенно точно такъ же, какъ для галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ, легкость образованія алдегидовъ и кетоновъ стоитъ въ зависимости отъ строенія α-галоидоспиртовъ. Легче идетъ реакція при третичномъ положеніи гидроксила и галоида, труднѣе при первичномъ.

Разложеніе α-хлороспиртовъ при нагрѣваніи.

Галоидныя соединенія этиленовыхъ углеводородовъ при нагрѣваніи съ водой разлагаются на алдегиды или кетоны и галоидоводородную кислоту. α-Гликолы разлагаются на алдегиды или кетоны и воду при нагрѣваніи съ водными растворами кислотъ. Поэтому естественно было предполагать, что и сухіе α-галоидоспирты, заключающіе въ своемъ составѣ какъ элементы кислоты, такъ и элементы

воды, сами по себѣ при нагрѣваніи будутъ разлагаться на алдегиды или кетоны и галоидоводородную кислоту.

Монохлоргидринъ этилена съ т. кип. 128°—130° былъ нагрѣтъ въ запаянной трубкѣ 10 часовъ при 184° (въ парахъ анилина). Содержимое трубки совершенно почернѣло. При перегонкѣ первыя капли съ фуксиносѣрнистой кислотой и съ реактивомъ Толленса дали реакцію на алдегидъ. Большая часть перегналась около 85°. Въ остаткѣ получилось большое количество смолы. Перегонъ состоялъ изъ двухъ слоевъ. Верхній слой водный. Нижній состоялъ главнымъ образомъ изъ хлористаго этилена, потому что, промытый водой и высушенный хлористымъ кальціемъ, онъ послѣ нѣсколькихъ перегонокъ кипѣлъ въ количествѣ болѣе одного грамма (изъ 8 гр. хлоргидрина) при 83°—85° и при анализѣ его получено:

0,1129 гр. вещества дали 0,3278 гр. AgCl.

Найдено:	Вычислено для $C_2H_4Cl_2$
Cl — 71,77%	71,66%

На основаніи этого опыта можно заключить, что монохлоргидринъ этилена при 184° разлагается на алдегидъ и хлористый водородъ. Алдегидъ почти весь осмолился, а выдѣляющаяся хлористоводородная кислота реагировала съ неразложившимся еще хлоргидриномъ, образуя хлористый этиленъ и воду.

Монохлоргидринъ пропилена съ т. кип. 127° — 128° былъ нагрѣтъ въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и хлоргидринъ этилена. Здѣсь также произошло сильное осмоленіе. При отгонкѣ выдѣлялось много хлористаго водорода, въ колбѣ осталось значительное количество смолы и жидкіе продукты уплотненія. Перегонъ былъ обработанъ водой, при чемъ выдѣлилось тонущее масло. Оно было хорошо промыто водой, высушено хлористымъ кальціемъ и при фракціонированіи получено 2 гр. (изъ 20 гр. хлоргидрина) хлористаго пропилена, кипящаго при 96°—98°.

При анализѣ его получены слѣдующіе результаты:

0,3505 гр. вещества дали 0,8862 гр. AgCl.

Найдено.	Вычислено для $C_3H_6Cl_2$
Cl — 62,50%	62,77%

Изъ воды, которой былъ обработанъ перегонъ и которой промывался хлористый пропиленъ, былъ отсоленъ поташомъ слой. Высушенный плавленнымъ поташомъ онъ фракціонировался. Выдѣлено около 2 гр. ацетона, кипящаго при 56°—58°. Съ растворомъ двусѣрнистаго натрія онъ давалъ сплошную кристаллическую массу и

съ кристалломъ іода въ присутствіи щелочи далъ тотчасъ же обильное образованіе іодоформа. Алдегида въ данномъ случаѣ не удалось обнаружить и, вѣроятно, онъ весь осмолился.

На основаніи сказаннаго, реакцію разложенія монохлоргидрина пропилена при 184° можно представить аналогично разложенію хлоргидрина этилена. Образовались ацетонъ, пропіоновый алдегидъ и хлористый водородъ. Алдегидъ осмолился, а хлористый водородъ съ монохлоргидриномъ пропилена далъ хлористый пропиленъ.

Монохлоргидринъ псевдобутилена съ т. к. 136°—137°,5, нагрѣтый въ запаянной трубкѣ въ парахъ кипящаго анилина въ продолженіе восьми часовъ, разложился на метилэтилкетонъ и хлористый водородъ. При перегонкѣ нагрѣтой и сильно почернѣвшей жидкости выдѣлялось большое количество хлористаго водорода. Жидкость начала кипѣть при 65°. Отогнанная до 135° жидкость была промыта водой и при этомъ большая часть ея растворилась въ водѣ. Изъ воды она была обратно выдѣлена отсаливаніемъ посредствомъ поташа. При перегонкѣ полученъ одинъ граммъ метилэтилкетона, кипящій при 80°—85° (изъ 10 гр. хлоргидрина). Съ растворомъ двусѣрнистой щелочи онъ образовалъ сплошную кристаллическую массу.

Оставшаяся послѣ отгонки и кипящая выше 135° жидкость состояла, повидимому, изъ продуктовъ уплотненія метилэтилкетона подъ вліяніемъ хлористаго водорода.

Монохлоргидринъ изобутилена съ т. к. 126°—127° при 10 часовомъ нагрѣваніи при 138° (въ парахъ кипящаго ксилола) не измѣнился. При 6 часовомъ нагрѣваніи въ парахъ кипящаго анилина почернѣлъ и разложился. При отгонкѣ выдѣлялся хлористый водородъ. Перегонка началась при 60° и до 100° отогналось болѣе 2 гр. (изъ 9 гр. хлоргидрина). Перегонъ, промытый небольшимъ количествомъ воды съ равнымъ объемомъ насыщеннаго раствора двусѣрнистаго натрія, образовалъ нѣкоторое количество кристаллическаго соединенія, которое при разложеніи содой выдѣлило изомасляный алдегидъ, такъ какъ онъ давалъ алдегидныя реакціи и отъ капли крѣпкой сѣрной кислоты далъ кристаллическое соединеніе, плавящееся при 59°—60° послѣ перекристаллизаціи изъ воды.

Не прореагировавшая съ $NaHSO_3$ часть перегона, промытая слабымъ растворомъ соды, водой (при этомъ слой былъ надъ водой) и высушенная хлористымъ кальціемъ кипѣла при 69°—71°, обнаружила непредѣльный характеръ при обработкѣ растворомъ марганцовокислаго калія и брома и при анализѣ на хлоръ дала слѣдующіе результаты:

0,3991 гр. вещества дали 0,6249 гр. AgCl.

Найдено	Вычислено для C_4H_7Cl
Cl — 38,71%	39,16%

Образованіе непредѣльнаго хлорюра C_4H_7Cl въ описанныхъ условіяхъ совершенно понятно, если принять во вниманіе способность монохлоргидрина изобутилена отщеплять воду подъ вліяніемъ кислотъ.

Итакъ, монохлоргидринъ изобутилена при 184° разлагается на изомасляный алдегидъ и хлористый водородъ. Послѣдній, отщепляя элементы воды отъ неразложившагося монохлоргидрина изобутилена, образуетъ смѣсь хлористаго изобутенила и хлористаго изокротила, какъ это описано уже мною [1]) при дѣйствіи безводной щавелевой кислоты на монохлоргидринъ изобутилена.

Монохлоргидринъ триметилэтилена съ т. к. 140°—141° при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ при 138° уже начинаетъ разлагаться. При 6 часовомъ нагрѣваніи въ парахъ скипидара при 155° разлагается большая часть хлоргидрина. Изъ осмолившихся продуктовъ разложенія выдѣлено небольшое количество метилизопропилкетона, кипящаго при 93°—95° и еще какой-то продуктъ уплотненія, не перегоняющійся до 280°, хорошо растворимый въ эфирѣ и пока еще не изслѣдованный мною.

Такимъ образомъ монохлоргидринъ триметилэтилена при 155° разлагается на метилизопропилкетонъ и хлористый водородъ. Уплотненный продуктъ образуется въ этихъ условіяхъ, вѣроятно, подъ вліяніемъ дѣйствія хлористаго водорода на метилизопропилкетонъ.

Монохлоргидринъ тетраметилэтилена съ т. пл. 60° разложился при 10 часовомъ нагрѣваніи при 100°. Продуктомъ нагрѣванія получена жидкость, сильно осмолившаяся. При вскрытіи трубки выдѣлялся хлористый водородъ. При отгонкѣ выдѣленъ пинаколинъ, кипящій при 106°—110° и давшій съ хлористоводороднымъ гидроксиламиномъ въ присутствіи соды кристаллическій оксимъ, плавящійся при 75°—76° послѣ перекристаллизаціи изъ эфира. Изъ 2 гр. хлоргидрина получено 0,8 гр. оксима пинаколина.

Итакъ для монохлоргидрина тетраметилэтилена разложеніе на пинаколинъ и хлористый водородъ происходитъ уже при 100°.

Реакція разложенія α-бромоспиртовъ на соотвѣтственные алдегиды и кетоны и бромистый водородъ должна идти легче, чѣмъ для

[1]) Ж. Р. Х. О. 33. 8.

α-хлороспиртовъ. Монобромгидринъ изобутилена $(CH_3)_2COHCH_2Br$ по Гарцино [1]) разлагается съ образованіемъ изомаслянаго алдегида при 136°—138°, тогда какъ при этой температурѣ соотвѣтственный монохлоргидринъ изобутилена не измѣняется, несмотря на продолжительное нагрѣваніе.

Разложеніе α-хлороспиртовъ самихъ по себѣ происходитъ при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ въ водной средѣ. Кромѣ того, для безводныхъ α-хлороспиртовъ реакція разложенія осложняется дѣйствіемъ хлористаго водорода на неразложившіеся α-хлороспирты и на образующіеся алдегиды и кетоны. Въ общемъ же получается убѣжденіе, что процессъ разложенія α-хлороспиртовъ какъ въ водной, такъ и безводной средѣ одинъ и тотъ же. Легче всего въ обоихъ случаяхъ происходятъ алдегиды и кетоны при третичномъ положеніи гидроксила и галоида. Наоборотъ, тамъ, гдѣ труднѣе идетъ реакція разложенія на алдегиды и кетоны и хлористый водородъ, какъ для монохлоргидрина этилена, наблюдаются еще другіе продукты реакціи. При нагрѣваніи съ водой монохлоргидринъ этилена образуетъ также гликолъ, а при нагрѣваніи сухого монохлоргидрина этилена образуется хлористый этиленъ; тоже и для монохлоргидрина пропилена. Отсюда можно сдѣлать заключеніе, что для тѣхъ α-хлороспиртовъ, для которыхъ легче происходитъ обмѣнъ хлора на гидроксилъ или гидроксила на хлоръ, труднѣе происходитъ реакція образованія алдегидовъ и кетоновъ.

Въ водной щелочной средѣ α-хлороспирты образуютъ органическія окиси и, слѣдовательно, разложеніе α-хлороспиртовъ въ кислой средѣ существенно различно. Такъ какъ образованіе окиси является нормальнымъ продуктомъ разложенія α-хлороспиртовъ

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + HCl,$$

то естественно было предположить, что ненормальное образованіе алдегидовъ и кетоновъ при разложеніи α-хлороспиртовъ является результатомъ изомеризаціи образующихся окисей подъ вліяніемъ кислой среды. Если такое предположеніе правильно, то въ нейтральной средѣ при разложеніи α-хлороспиртовъ надо было ожидать образованія органическихъ окисей. И дѣйствительно, такой результатъ получился, если взбалтывать α-хлороспирты съ водой въ присутствіи избытка окиси свинца.

[1]) J. *1889*, 1326.

*

Дѣйствіе воды въ присутствіи окиси свинца на α-хлороспирты.

Мнѣ хотѣлось выяснить приблизительно, какое количество монохлоргидрина несимметричнаго метилэтилэтилена находится въ качествѣ примѣси къ монохлоргидрину триметилэтилена съ т. к. 140°—142°, получаемому присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену. Углеводородъ готовился дѣйствіемъ щавелевой кислоты на третичный амиловый спиртъ.

Для опредѣленія строенія углеводорода я хотѣлъ воспользоваться методомъ А. П. Эльтекова, измѣнивъ его въ томъ отношеніи, что вмѣсто бромистаго соединенія углеводорода взялъ для реакціи съ водою въ присутствіи окиси свинца продуктъ присоединенія хлорноватистой кислоты къ углеводороду. Такое измѣненіе метода для даннаго случая мнѣ казалось цѣлесообразнымъ во-первыхъ потому, что реакція образованія алдегидовъ и кетоновъ для α-хлороспиртовъ идетъ легче, чѣмъ для соотвѣтственныхъ бромистыхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ, какъ показало вышеизложенное мое изслѣдованіе, и, слѣдовательно, можно было разсчитывать, что реакція пойдетъ при болѣе низкой температурѣ и можно будетъ избѣгнуть продуктовъ осмоленія, а съ другой стороны мнѣ хотѣлось прямо посмотрѣть, много ли находится монохлоргидрина несимметричнаго метилэтилэтилена въ монохлоргидринѣ триметилэтилена съ т. к. 140°—142°.

Въ трубку были запаяны монохлоргидринъ съ водою и съ избыткомъ окиси свинца. Реакція прошла въ нѣсколько часовъ при комнатной температурѣ, что можно было слѣдить по измѣненію цвѣта окиси свинца. Главнымъ продуктомъ реакціи получена окись триметилэтилена. Опытъ этотъ былъ повторенъ нѣсколько разъ съ соблюденіемъ нѣкоторыхъ предосторожностей.

Продажная окись свинца передъ реакціей тщательно промывалась водой, чтобы въ ней случайно не было чего-нибудь щелочного.

20 гр. монохлоргидрина триметилэтилена т. к. 140°—142° при 762 мм. давленія были запаяны въ балонъ съ 200 гр. воды и съ 80 гр. окиси свинца и взбалтывались непрерывно въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ. Главная реакція проходитъ въ нѣсколько часовъ, а затѣмъ уже можно взбалтывать время отъ времени. Баллонъ былъ вскрытъ черезъ 20 часовъ. Продукты реакціи находились въ нейтральной средѣ и отгонялись водянымъ паромъ на плавленный сѣрнокислый натрій. Въ послѣдующихъ опытахъ я употреблялъ поташъ, но въ опытахъ съ монохлоргидриномъ триметилэтилена

мнѣ хотѣлось убѣдиться, что окись не могла образоваться подъ вліяніемъ какихъ-либо постороннихъ реагентовъ. На основаніи данныхъ А. Е. Фаворскаго [1]) монохлоргидринъ триметилэтилена, перегнанный надъ насыщеннымъ растворомъ поташа, далъ окись триметилэтилена. Я продолжалъ отгонку водянымъ паромъ до тѣхъ поръ, пока съ водой гналось легкоподвижное масло. Верхній слой былъ отдѣленъ и высушенъ плавленнымъ сѣрнокислымъ натріемъ. Я получилъ 7 гр. высушенной легкоподвижной жидкости, которая кипѣла при 73°—78° въ количествѣ 6 гр. Съ водой она соединилась при комнатной температурѣ. Изъ воднаго раствора выдѣлено 6 гр. гликола, изъ которыхъ 4 гр. перегнались при 176°—178°.

Оставшаяся послѣ отгонки водянымъ паромъ жидкость была отфильтрована отъ осадковъ окиси свинца и хлористаго свинца. Изъ воднаго раствора выдѣлено около одного грамма гликола.

На основаніи этого опыта можно заключить, что первымъ продуктомъ разложенія монохлоргидрина триметилэтилена въ водной нейтральной средѣ является окись триметилэтилена

Если реакціи монохлоргидрина триметилэтилена съ водой въ присутствіи окиси свинца дать пройти при обыкновенной температурѣ, а затѣмъ нагрѣть часа 4 или 5 продукты реакціи въ той же трубкѣ при 100° или 140° — 150°, то вмѣсто окиси получается гликолъ. Продукты реакціи и здѣсь послѣ вскрытія трубки находились въ нейтральной средѣ. При отгонкѣ водянымъ паромъ съ водой перешло только нѣсколько капель масла, а изъ оставшагося въ перегонной колбѣ воднаго раствора выдѣлено въ обоихъ случаяхъ по 4 грам. гликола изъ 10 грам. монохлоргидрина, взятаго для реакціи.

Совершенно иначе проходитъ реакція монохлоргидрина триметилэтилена съ водой въ присутствіи окиси свинца, если трубку предварительно не взбалтывать и не оставлять лежать при комнатной температурѣ, а тотчасъ послѣ запаиванія нагрѣвать въ продолженіе 4 или 5 часовъ при 140°—150°. Въ данномъ случаѣ не получено ни окиси, ни гликола, и отогнанная съ водянымъ паромъ легкоподвижная жидкость въ количествѣ 2,5 гр. изъ 5 гр. монохлоргидрина кипѣла при 87° — 95°, давала реакціи на алдегидъ, съ водой при нагрѣваніи не соединялась и съ двусѣрнистою щелочью образовала кристаллическое соединеніе, т. е. въ данномъ случаѣ получился метилизопропилкетонъ съ примѣсью алдегида ме-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 27, 213.

тилэтилуксусной кислоты. Продукты реакціи въ данномъ случаѣ послѣ нагрѣванія находились въ кислой средѣ, несмотря на взятый избытокъ окиси свинца, и часть послѣдней осталась неизмѣненной, такъ какъ она была покрыта хлористымъ свинцомъ и такимъ образомъ была устранена отъ реакціи. Содержимое трубки имѣло совсѣмъ другой видъ. Послѣ реакціи при комнатной температурѣ получалась сплошная кашеобразная масса, и осадокъ былъ объемистый; въ случаѣ же непосредственнаго нагрѣванія послѣ запаиванья трубки отдѣльно находились окись свинца, покрытая кристаллами хлористаго свинца, и водный прозрачный растворъ, на поверхности котораго плавалъ нѣсколько осмолившійся слой кетона съ алдегидомъ.

Далѣе было интересно испытать, какіе продукты будутъ получаться, если реакціи дать пройти при комнатной температурѣ, а затѣмъ нагрѣть трубку при значительно болѣе высокой температурѣ. Образующійся въ реакціи хлористый свинецъ при болѣе высокихъ температурахъ долженъ разлагаться подъ вліяніемъ воды съ выдѣленіемъ хлористаго водорода и потому при высокой температурѣ могли опять явиться условія для образованія кислой среды.

Въ двѣ трубки были запаяны по 5 гр. монохлоргидрина триметилэтилена съ тремя частями окиси свинца и съ 10 частями воды. Реакція прошла при комнатной температурѣ при взбалтываніи и черезъ двое сутокъ трубки были нагрѣты при 200° въ продолженіе 4 часовъ. Продукты реакціи находились въ слабо кислой-средѣ и на поверхности воднаго раствора былъ желтоватый слой кетона и алдегида. Отогнанные водянымъ паромъ они были обработаны свѣже осажденной окисью серебра при обыкновенной температурѣ, а затѣмъ при нагрѣваніи съ обратнымъ холодильникомъ. Отогнанный кетонъ въ количествѣ 5 гр. кипѣлъ при 93°—95° и реакціи на алдегидъ не давалъ. Изъ воднаго раствора выдѣлена серебряная соль, но о количествѣ ея трудно судить, такъ какъ при сгущеніи воднаго раствора она частью разлагалась. Если бы весь хлоргидринъ т. к. 140° — 142° состоялъ изъ монохлоргидрина триметилэтилена, то теоретически должно было бы получиться 7 гр. кетона. Слѣдовательно, хлоргидринъ т. к. 140°—142°, полученный присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ амилену изъ третичнаго амиловаго спирта, заключаетъ болѣе 70% монохлоргидрина триметилэтилена.

Въ другомъ опытѣ взято было нѣсколько бо́льшее количество воды и окиси свинца. Трубка оставалась около недѣли при комнатной температурѣ, затѣмъ была нагрѣта при 100° и затѣмъ

снова, послѣ взбалтыванія, при 200°. Кромѣ кетона и алдегида полученъ былъ также и гликолъ. Продукты реакціи были въ нейтральной средѣ, тѣмъ не менѣе и въ данномъ случаѣ образованіе кетона и алдегида можно приписывать дѣйствію кислой среды, такъ какъ при 200° подъ вліяніемъ воды должно происходить сильное разложеніе хлористаго свинца, а затѣмъ при охлажденіи свободная кислота снова нейтрализовалась окисью свинца.

На основаніи приведенныхъ здѣсь опытовъ реакцію дѣйствія воды въ присутствіи окиси свинца на монохлоргидринъ триметилэтилена можно выразить слѣдующими уравненіями:

$$(CH_3)_2COH—CHCl—CH_3 = (CH_3)_2\overset{\frown O \frown}{C — CH}—CH_3 + HCl$$

$$(CH_3)_2\overset{\frown O \frown}{C — CH}—CH_3 + H_2O = (CH_3)_2COH—CHOH—CH_3$$

Такой ходъ реакціи имѣетъ мѣсто, когда выдѣляющаяся при реакціи хлористоводородная кислота нейтрализуется окисью свинца. Въ томъ же случаѣ, когда окись свинца въ силу какихъ-либо причинъ не устраняетъ изъ сферы реакціи кислоты, продуктомъ реакціи является метилизопропилкетонъ, т. е. реакція идетъ, какъ это описано уже выше при дѣйствіи воды на монохлоргидрины и тогда присутствіе окиси свинца не оказываетъ вліянія на реакцію.

Образованіе органическихъ окисей какъ перваго продукта дѣйствія воды въ присутствіи окиси свинца на α-хлороспирты установлено и для другихъ монохлоргидриновъ.

Для этихъ опытовъ я бралъ на одну частицу α-хлороспирта 75 частицъ воды. Количество окиси свинца для реакціи опредѣлялось количествомъ взятой воды такъ, чтобы воды было въ 4 раза по вѣсу больше, чѣмъ окиси свинца. Реакція велась при комнатной температурѣ въ запаянныхъ сосудахъ въ тѣхъ случаяхъ, когда соотвѣтственная окись была низкокипящей жидкостью, и въ склянкѣ съ притертой пробкой, когда образующаяся окись кипѣла нѣсколько выше, какъ напримѣръ для монохлоргидрина гексилена. Сосуды съ содержимымъ время отъ времени взбалтывались. Въ началѣ реакціи взбалтываніе производилось непрерывно.

Монохлоргидринъ пропилена реагировалъ довольно быстро. Черезъ сутки образовалось довольно большое количество хлористаго свинца. Черезъ двое сутокъ сосудъ былъ вскрытъ и продукты реакціи отогнаны водянымъ паромъ. При фракціонированіи выдѣленныхъ уже описаннымъ способомъ продуктовъ реакціи получено 1,5 гр. окиси пропилена т. к. 35°—40° и 4 гр. непрореагировав-

шаго монохлоргидрина пропилена т. к. 125°—127° изъ 12 гр. хлоргидрина, взятаго для реакціи. Окись пропилена съ фуксиносѣрнистой кислотой не дала окрашиванія. Нагрѣваніемъ окиси при 100° съ водой получено около 1 гр. пропиленгликола т к. 186°—188°.

Реакція образованія окиси пропилена выражается уравненіемъ:

$$CH_3CHOH—CH_2Cl=CH_3\overset{\frown O \frown}{CH—CH_2}+HCl$$

Монохлоргидринъ псевдобутилена реагировалъ медленно. Послѣ двухъ недѣль реакція еще не дошла до конца. При фракціонированіи продуктовъ реакціи получено 1 гр. окиси псевдобутилена т. к. 55° — 60° и 3 гр. непрореагировавшаго хлоргидрина т. к. 136°—138° изъ 9 гр. взятаго для реакціи хлоргидрина. Нагрѣваніемъ окиси при 100° съ водой полученъ гликолъ. Послѣдній былъ выдѣленъ отгонкой воды и отсаливаніемъ оставшагося воднаго раствора поташомъ. Натура гликола была опредѣлена только его консистенціей и вкусомъ. Реакція образованія окиси псевдобутилена выражается уравненіемъ:

$$CH_3CHOH—CHClCH_3=CH_3\overset{\frown O \frown}{CH—CHCH_3}+HCl$$

Мнѣ хотѣлось еще на другомъ примѣрѣ испытать, насколько примѣнимъ способъ Эльтекова опредѣленія строенія этиленовыхъ углеводородовъ, если брать вмѣсто бромистаго соединенія углеводорода продуктъ присоединенія къ углеводороду хлорноватистой кислоты. Для этой цѣли я взялъ монохлоргидринъ псевдобутилена, полученный присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ псевдобутилену изъ вторичнаго іодистаго бутила. Такъ какъ по даннымъ Е. Е. Вагнера [1]) такой псевдобутиленъ заключаетъ примѣсь нормальнаго бутилена, то слѣдовательно кромѣ кетона монохлоргидринъ долженъ былъ образовать также алдегидъ.

Если монохлоргидринъ псевдобутилена съ водой въ присутствіи окиси свинца нагрѣвался при 140° тотчасъ послѣ запаиванія трубки, то получался только кетонъ въ томъ случаѣ, когда продукты реакціи осмолялисъ до чернобураго цвѣта. Если же получался слой кетона только желтоватый, то присутствіе въ немъ алдегида обнаруживалось реакціями. Въ послѣднемъ случаѣ продукты реакціи находились въ менѣе кислой средѣ, чѣмъ въ случаѣ, когда происходило осмоленіе алдегида. При болѣе низкой температурѣ нагрѣванія,

---

[1]) Диссертація «Къ реакціи окисленія и т. д.», стр. 44.

именно при 120°, осмоленія не происходило и присутствіе алдегида всегда можно было обнаружить.

Монохлоргидринъ изобутилена реагировалъ отлично. Черезъ сутки уже не замѣчалось дальнѣйшаго хода реакціи. При фракціонированіи продуктовъ реакціи получено 2 гр. окиси изобутилена т. к. 50°—53° и 2 гр. т. к. 120°—128° непрореагировавшаго хлоргидрина изъ 9 гр. хлоргидрина взятаго для реакціи. Встряхиваніемъ окиси съ пятернымъ объемомъ воды при комнатной температурѣ получено 1,5 гр. гликола т. к. 176°—178°.

Итакъ, реакція образованія окиси изобутилена выражается уравненіемъ:

$$(CH_3)_2COH-CH_2Cl=(CH_3)_2\overset{O}{\widehat{C-CH_2}}+HCl$$

Монохлоргидринъ гексилена изъ маннита реагировалъ тоже хорошо. Черезъ двое сутокъ было выдѣлено изъ продуктовъ реакціи 2 гр. окиси гексилена т. к. 109°—112° и 2 гр. кипящаго при 170°—175° непрореагировавшаго хлоргидрина изъ 8 гр. взятаго для реакціи хлоргидрина. Окись была нагрѣта 5 часовъ съ водой при 100°. Послѣ отгонки воды изъ воднаго раствора гликолъ былъ отсоленъ и высушенъ поташомъ. При перегонкѣ получено болѣе одного грамма гликола, кипящаго при 204°—206°. Гликолъ оказался твердымъ кристаллическимъ веществомъ и, такъ какъ онъ былъ описанъ Эльтековымъ [1]) какъ жидкость, то былъ полученъ еще по Эльтекову присоединеніемъ воды къ окиси гексилена, полученной дѣйствіемъ крѣпкаго воднаго раствора ѣдкаго кали на монохлоргидринъ.

Изъ 6 гр. окиси гексилена т. к. 109°—110° нагрѣваніемъ при 100° съ тройнымъ объемомъ воды получено 4 гр. гликола, кипящаго при 204°—206°. При отгонкѣ воды для выдѣленія изъ воднаго раствора гликола вмѣстѣ съ водой перегналось нѣкоторое количество хлоросодержащихъ продуктовъ. Эти побочные продукты, очевидно, получились на счетъ примѣси къ монохлоргидрину хлористаго гексилена. Полученный гликолъ оставался жидкимъ при комнатной температурѣ до тѣхъ поръ, пока въ него не былъ внесенъ кристалликъ твердаго гликола. Жидкій гликолъ Эльтекова при этомъ началъ кристаллизоваться, но закристаллизовался только отчасти, а большая часть осталась жидкой при продолжительномъ соприкосновеніи съ кристаллами.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 14, 377.

Твердый гексиленгликолъ хорошо растворимъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, плавится около 60°. Впрочемъ, относительно температуры его плавленія я имѣю въ виду произвести болѣе точныя опредѣленія.

При анализѣ твердаго гексиленгликола получены слѣдующіе результаты:

0,1299 гр. вещества при сожиганіи съ окисью мѣди дали 0,2915 гр. углекислоты и 0,1386 гр. воды.

	Найдено:	Вычислено для $C_6H_{14}O_2$:
C	61,20%	60,94%
H	11,96%	11,97%

Строеніе твердаго гликола пока еще не установлено.

Фактъ образованія главнымъ образомъ твердаго гликола изъ окиси гесилена, полученной дѣйствіемъ воды въ присутствіи окиси свинца на монохлоргидринъ гексилена, даетъ поводъ мнѣ думать, что въ этихъ условіяхъ легко реагируетъ только одинъ изъ изомеровъ монохлоргидрина гексилена. Я надѣюсь подробнѣе изслѣдовать твердый гексиленгликолъ и получить его въ большемъ количествѣ изъ бромистаго гексилена дѣйствіемъ воды въ присутствіи окиси свинца или окиси серебра.

Во всѣхъ приведенныхъ случаяхъ образованія органическихъ окисей продукты реакціи находились въ нейтральной средѣ.

Итакъ, *α-хлороспирты разлагаются на органическія окиси и хлористый водородъ. Образованіе гликоловъ, алдегидовъ или кетоновъ является результатомъ послѣдующихъ реакцій дѣйствія воды и кислоты на окиси.*

Если этотъ выводъ правиленъ и въ реакціи образованія органическихъ окисей окись свинца не играетъ какой-нибудь специфической роли, то образованіе органическихъ окисей изъ α-хлороспиртовъ должно идти при дѣйствіи воды также и въ присутствіи окисловъ другихъ металловъ, нерастворимыхъ въ водѣ. Необходимо только, чтобы окиселъ металла нейтрализовалъ образующуюся хлористоводородную кислоту, а слѣдовательно хлористоводородная соль этого металла не должна разлагаться водой. Этимъ условіямъ вполнѣ и даже лучше, чѣмъ окись свинца, удовлетворяетъ окись серебра. Дѣйствительно, результатъ опыта въ этомъ направленіи съ окисью серебра полученъ лучшій, чѣмъ въ присутствіи окиси свинца.

Изъ 10 гр. монохлоргидрина триметилэтилена, обработаннаго при комнатной температурѣ 100 гр. воды въ присутствіи свѣжеосажденной и хорошо промытой влажной окиси серебра (1 молекула Ag_2O на 1 молекулу хлоргидрина) получено 4 гр. окиси три-

метилэтилена т. к. 73°—76°. Вначалѣ реакція шла даже съ незначительнымъ разогрѣваніемъ. Окись была выдѣлена часовъ черезъ 20 послѣ начала реакціи. Полученная окись триметилэтилена отличалась чистотой, потому что не заключала примѣси хлоропродуктовъ, тогда какъ обычно получаемая окись триметилэтилена, какъ по способу Эльтекова, такъ и непосредственной перегонкой монохлоргидрина съ насыщеннымъ растворомъ воднаго ѣдкаго кали послѣ первой перегонки всегда заключаетъ много хлоропродуктовъ. Въ этомъ опытѣ не имѣло большого значенія, что окись серебра была свѣжеосажденная, потому что такой же результатъ полученъ и въ томъ случаѣ, когда для реакціи взята была окись серебра, высушенная при 110°. При этомъ реакція проходитъ только нѣсколько медленнѣе.

Къ сожалѣнію, нельзя было чисто поставить опытовъ дѣйствія воды въ присутствіи окиси серебра на монохлоргидринъ при высокихъ температурахъ, потому что уже при 100° начинается окисленіе, и металлическое серебро выдѣляется на стѣнкахъ трубки.

На основаніи сказаннаго можно было также впередъ предсказать, что если дѣйствовать на монохлоргидринъ водою въ присутствіи окисла металла, хлористая соль котораго разлагается водой при обыкновенной температурѣ съ образованіемъ хлористаго водорода, то нельзя будетъ выдѣлить образующуюся органическую окись. Въ этомъ случаѣ должны получаться послѣдующіе продукты дѣйствія кислоты на окись, т. е. алдегиды или кетоны, или же при болѣе низкихъ температурахъ реакція вовсе не будетъ идти, такъ какъ образующаяся органическая окись будетъ соединяться съ хлористоводородной кислотой, образуя опять монохлоргидринъ.

На самомъ дѣлѣ монохлоргидринъ триметилэтилена не реагировалъ въ замѣтныхъ количествахъ при комнатной температурѣ при дѣйствіи воды въ присутствіи окиси цинка и послѣ взбалтыванія въ продолженіе нѣсколькихъ сутокъ хлоргидринъ остался неизмѣненнымъ. Послѣ нагрѣванія 5 гр. того же монохлоргидрина съ 50 гр. воды и 8 гр. окиси цинка при 140°—150° въ продолженіе 4 или 5 часовъ выдѣлено 2,5 гр. смѣси метилизопропилкетона съ алдегидомъ метилэтилуксусной кислоты, кипящихъ при 89°—95° и не соединяющихся съ водой при 100°. Въ данномъ случаѣ былъ полученъ кетонъ съ алдегидомъ, а не окись и не гликолъ, несмотря на то, что трубка предварительно въ продолженіе двухъ сутокъ взбалтывалась при комнатной температурѣ.

Дѣйствіе окиси цинка, окиси свинца и окиси серебра на α-хлороспирты.

Сухіе α-хлороспирты подъ вліяніемъ нагрѣванія разлагаются на алдегиды или кетоны и хлористый водородъ. При нейтрализаціи выдѣляющагося хлористаго водорода можно было ожидать возможности выдѣленія органическихъ окисей какъ промежуточныхъ продуктовъ и въ безводной средѣ. Съ этой цѣлью было сдѣлано нѣсколько опытовъ, причемъ для нейтрализаціи кислоты примѣнялись сухія окись цинка, окись свинца и окись серебра. Въ этомъ отношеніи въ литературѣ уже имѣются нѣкоторыя данныя.

Каширскій [1]), перегоняя монохлоргидринъ этилена надъ окисью цинка или надъ окисью свинца получилъ уксусный алдегидъ. При этомъ Каширскій прибавляетъ, что разложеніе не полное. Реакцію эту повторили Шаронъ и Пэ-Сай [2]) и указаннаго разложенія не наблюдали.

Эльтековъ [3]), нагрѣвая при 160° монохлоргидринъ пропилена съ окисью цинка или съ окисью свинца, получилъ пропіоновый алдегидъ и ацетонъ.

Изъ очень короткихъ предварительныхъ замѣтокъ обоихъ изслѣдователей, наблюдавшихъ разложеніе монохлоргидриновъ, можно однако заключить, что они оба склонны были предполагать первымъ продуктомъ разложенія монохлоргидриновъ органическія окиси, которыя подъ вліяніемъ какихъ-то причинъ изомеризуются въ алдегиды и кетоны.

При реакціи сухихъ окисей металловъ на сухіе α-хлороспирты должна образоваться также вода. Поэтому нельзя было ожидать возможности выдѣлить органическія окиси при дѣйствіи окиси цинка на α-хлороспирты, такъ какъ происходящій при реакціяхъ хлористый цинкъ, легко разлагаясь водой, будетъ образовывать кислую среду. И дѣйствительно, какъ приведенные выше опыты Каширскаго и Эльтекова, такъ и произведенные мною съ монохлоргидринами изобутилена и триметилэтилена приводятъ къ заключенію, что при дѣйствіи окиси цинка α-хлороспирты разлагаются на алдегиды или кетоны и хлористый водородъ.

18 гр. монохлоргидрина изобутилена т. к. 126°—128° были два раза перегнаны надъ четвернымъ количествомъ окиси цинка (окись

[1]) Ж. Р. Х. О. 9, 242.
[2]) C. R. 130, 1409.
[3]) Ж. Р. Х. О. 10, 222.

цинка для второй перегонки взята была свѣжая). При фракціонированіи высушенной хлористымъ кальціемъ жидкости выдѣлено 5 гр. съ т. к. 61°—63°, которые не соединялись съ водой при нагрѣваніи и по всѣмъ реакціямъ должны быть признаны за изомасляный алдегидъ. Остальная часть выше кипящая была не прореагировавшимъ хлоргидриномъ.

15 гр. монохлоргидрина триметилэтилена т. к. 140°—142° въ тѣхъ же условіяхъ дали 6 гр. метилизопропилкетона т. к. 92°—96°, который также не соединялся съ водой при 100° и съ двусѣрнистою щелочью тотчасъ же образовалъ сплошную кристаллическую массу.

Нѣсколько иначе, какъ это и можно было предполагать, прошла реакція монохлоргидрина триметилэтилена съ сухой окисью свинца. Окись свинца была предварительно высушена при 140° и охлаждена въ эксикаторѣ.

10 гр. монохлоргидрина триметилэтилена были два раза перегнаны надъ 60 гр. окиси свинца (окись свинца мѣнялась). Полученная жидкость была высушена хлористымъ кальціемъ и при фракціонированіи дала 2,5 гр. окиси триметилэтилена т. к. 72°—77°, которая соединилась съ водой при комнатной температурѣ. Полученъ гликолъ, изъ котораго 1,5 гр. перегнались при 176°—178°.

Каширскому и Эльтекову не удалось выдѣлить органическихъ окисей при дѣйствіи окиси свинца на монохлоргидрины вѣроятно только потому, что первый изслѣдовалъ хлоргидринъ этилена, который трудно разлагается при перегонкѣ съ окисью свинца и окись котораго кипитъ очень низко, и ее легко упустить; а второй нагрѣвалъ монохлоргидринъ пропилена съ окисью свинца въ запаянной трубкѣ при 160° и въ этихъ условіяхъ вся окись успѣла изомеризоваться.

Шаронъ и Пэ-Сай [1]) получили уксусный алдегидъ при перегонкѣ моноіодгидрина этилена $CH_2OH.CH_2J$ надъ окисью свинца. Это разложеніе моноіодгидрина происходило несравненно легче, чѣмъ для соотвѣтственнаго монохлоргидрина, который у нихъ вовсе не разлагался въ тѣхъ же условіяхъ. Такъ какъ вообще отщепленіе и присоединеніе іодистаго водорода для непредѣльныхъ органическихъ соединеній и для α-окисей происходитъ легче, чѣмъ хлористаго водорода, то я думаю, что выдѣленіе органическихъ окисей при разложеніи моноіодгидриновъ α-гликоловъ возможно только при

---

[1]) C. R. 130, 1408.

болѣе низкихъ температурахъ, чѣмъ для соотвѣтственныхъ монохлоргидриновъ.

Гораздо лучше можно наблюдать образованіе органическихъ окисей изъ монохлоргидриновъ подъ вліяніемъ сухой окиси серебра.

Высушенная при 120° окись серебра была охлаждена въ эксикаторѣ.

10 гр. монохлоргидрина триметилэтилена были два раза перегнаны надъ сухой окисью серебра. Для первой перегонки было взято 20 гр., а для второй 10 гр. окиси серебра. Получено 5 гр. окиси триметилэтилена т. к. 73°—77°, которые соединились съ водой при взбалтываніи при комнатной температурѣ. Выдѣлено 3,5 гр. триметилэтиленгликола т. к. 176°—178°.

Точно также изъ 8 гр. монохлоргидрина изобутилена въ тѣхъ же условіяхъ получено 4 гр. окиси изобутилена съ т. к. 50°—52°, которая соединилась съ водой при комнатной температурѣ. Выдѣлено около 3 гр. изобутиленгликола т. к. 176°—178°.

При раствореніи въ водѣ органическихъ окисей, полученныхъ дѣйствіемъ окиси свинца и окиси серебра на монохлоргидрины, всегда оставалось небольшое количество жидкости не соединяющейся съ водой, которую затѣмъ можно было отдѣлить отгонкой, причемъ она перегонялась съ водой прежде всего. При опытѣ съ монохлоргидриномъ изобутилена эта не соединяющаяся съ водой примѣсь къ окиси изобутилена оказалась алдегидомъ. Такимъ образомъ перегонкой съ сухими окисями свинца и серебра монохлоргидриновъ α-гликоловъ получаются α-окиси съ нѣкоторой примѣсью алдегидовъ и кетоновъ.

Вюрцъ показалъ, что α-галоидоспирты въ щелочной средѣ разлагаются на органическія α-окиси и галоидоводородную кислоту. Слѣдовательно съ галоидомъ уходитъ болѣе подвижный атомъ водорода гидроксильной группы.

Теперь необходимо признать, что въ нейтральной средѣ порядокъ отщепленія галоидоводородной кислоты у α-галоидоспиртовъ остается тотъ же, потому что также образуются органическія окиси.

Нѣтъ никакого основанія предполагать, что въ кислой средѣ выдѣленіе галоидоводородной кислоты изъ α-галоидоспиртовъ происходитъ въ иномъ порядкѣ, несмотря на то, что вмѣсто органическихъ α-окисей какъ нормальнаго продукта разложенія α-галоидоспиртовъ получаются алдегиды и кетоны. Напротивъ того, есть полное основаніе думать, что порядокъ разложенія α-галоидоспиртовъ

остается тотъ же и въ данномъ случаѣ, но образующіяся органическія α-окиси не могутъ существовать въ кислой средѣ и изомеризуются въ соотвѣтственные алдегиды или кетоны.

Въ слѣдующей статьѣ я буду излагать реакцію образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ α—окисей.

18-го февраля 1902 г.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Пирогенетическія контактныя реакціи съ органическими соединеніями.

В. Н. Ипатьева.

(*Статья 3-я* [1]).

Въ изслѣдованныхъ ранѣе пирогенетическихъ разложеніяхъ различныхъ спиртовъ подъ вліяніемъ агентовъ контакта мы наблюдали постоянно главнѣйшимъ образомъ распадъ спирта на алдегидъ и водородъ; разложеніе спирта по другому направленію на этиленовый углеводородъ и воду происходило въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ. При разсмотрѣніи результатовъ собственно пирогенетическихъ разложеній спиртовъ, совершаемыхъ въ стеклянной и платиновой трубкахъ, мы замѣчаемъ, что количество спирта, распадающагося на этиленовый углеводородъ и воду, составляетъ уже замѣтную часть всего разложившагося спирта, хотя главное направленіе разложенія спирта остается, если можно такъ выразиться, алдегиднымъ.

Представлялось очень интереснымъ найти такой агентъ контакта или такія условія, при которыхъ можно было бы заставить идти разложеніе спирта по одному направленію—на этиленовый углеводородъ и воду. Мы уже имѣли ранѣе въ присутствіи цинковой пыли разложеніе этиловаго спирта при 550°, совершающееся почти на половину на алдегидъ и водородъ и на этиленъ и воду.

Такое же разложеніе при 380°—420° въ присутствіи цинковой пыли и пемзы совершается и съ изоамиловымъ спиртомъ, какъ это видно изъ опытовъ Нефа [2]).

---

[1]) См. Ж. Р. Х. О. **33**, 143 и **34**, 182.

[2]) Lieb. Ann. **318**, 217.

Но мнѣ удалось найти такое вещество, которое вызываетъ полное разложеніе спиртовъ на этиленовые углеводороды и воду при болѣе низкихъ температурахъ, чѣмъ происходитъ разложеніе спирта на алдегидъ и водородъ подъ вліяніемъ различныхъ агентовъ контакта. Этимъ веществомъ оказался тотъ матеріалъ, изъ котораго приготовляютъ графитовые тигли. Изъ такой массы была сформована графитовая трубка, и она была вложена въ желѣзную трубку такъ, чтобы пары спирта не могли соприкасаться съ желѣзомъ.

Масса графитовыхъ тиглей состоитъ главнымъ образомъ изъ глины, графита и небольшого количества желѣза. Такая сложная смѣсь, не дѣйствующая при обыкновенныхъ лабораторныхъ условіяхъ вовсе на спирты (отличіе отъ фосфорнаго ангидрида, сѣрной кислоты), оказалась возбудителемъ пирогенетическаго углеводороднаго разложенія спиртовъ, при чемъ надо прибавить, что для всѣхъ спиртовъ получаются только слѣды ихъ алдегиднаго разложенія. Конечно теперь я не могу сказать, что всей ли этой смѣси, или только части ея, или какому-нибудь одному веществу, входящему въ ея составъ, мы должны приписать ея каталитическое воздѣйствіе на спирты. Въ настоящее время мною былъ произведенъ только одинъ опытъ пирогенетическаго разложенія этиловаго спирта въ присутствіи графита, который не содержалъ въ себѣ слѣдовъ желѣза, и результатъ былъ такой, что тогда разложенія спирта на этиленъ и воду не происходило. Дальнѣйшіе опыты выясняютъ намъ, кто же является здѣсь агентомъ контакта, вызывающимъ такое разложеніе спирта, не измѣняющимъ своихъ свойствъ и сохраняющимъ свою каталитическую силу повидимому для большаго числа опытовъ.

Новый способъ полученія этиленовыхъ углеводородовъ. Разложеніе этиловаго спирта.

Этиловый абсолютный алкоголь при пропусканіи черезъ стеклянную трубку, въ которой были положены кусочки разбитаго графитоваго тигля, или при прохожденіи черезъ графитовую трубку, вложенную въ желѣзную при 600°, претерпѣваетъ энергичное разложеніе на этиленъ и воду; графитовая трубка или кусочки графита не измѣняются въ вѣсѣ и сохраняютъ свое контактное дѣйствіе и остаются годными для разложенія другихъ спиртовъ; угля не отлагается.

Опытъ 1-й. Изъ 150 гр. спирта, пропущеннаго черезъ стеклянную трубку съ кусочками графитоваго тигля въ теченіе 30 ми-

нутъ, получено 160 гр. чистаго бромистаго этилена, кипящаго 130°—131° и обращающагося въ твердое состоянiе при охлажденiи льдомъ. Алдегида образуется ничтожное количество, не болѣе одного грамма, и около половины спирта при такой скорости реакцiи остается неразложеннымъ.

Анализъ полученнаго этилена показываетъ, что онъ состоитъ изъ:

C_2H_4—94,6%. CO—0,2%. H_2 и CH_4—6,2%.

Результаты показываютъ, что можно съ удобствомъ получать этиленъ по этому способу.

Опытъ 4-й. Когда былъ взятъ графитъ въ видѣ порошка, не содержащiй желѣза и вѣроятно другихъ примѣсей (анализъ еще не законченъ), то при пропусканiи черезъ него этиловаго спирта, послѣднiй не разложился на этиленъ и воду; кромѣ того, надо замѣтить, что распадъ спирта въ присутствiи графита совершается только при высокой температурѣ съ образованiемъ алдегида, и потому самъ графитъ, также какъ и уголь [1]), являются плохими агентами контакта.

Разложенiе пропиловаго спирта.

Опытъ 99-й. Пропиловый спиртъ въ количествѣ 127 гр. былъ пропущенъ въ теченiе 30 минутъ черезъ графитовую трубку при 600°. Около половины спирта разложилось на пропиленъ и воду и выдѣляемые газы нацѣло поглощались бромомъ; получено 160 гр. чистѣйшаго бромистаго пропилена, кипящаго при 141°—142°.

Анализъ полученныхъ газовъ даетъ:

C_3H_6—93,3%. CO—0,4%. H_2—2,4%. CH_4 и C_2H_6—3,4%.

Мы видимъ изъ полученныхъ данныхъ, что такимъ контактнымъ разложенiемъ очень удобно получать пропиленъ изъ пропиловаго спирта.

Разложенiе изоамиловаго спирта.

Опытъ 95-й. Изоамиловый спиртъ съ т. к. 130° — 131° при прохожденiи черезъ графитовую трубку при 600° точно также подъ влiянiемъ этого контакта разлагается на амиленъ и воду и такъ какъ онъ состоитъ изъ изомеровъ, то и получается точно также смѣсь амиленовъ, которые пока еще мною ближе не изслѣдованы. Алдегида образуются въ полномъ смыслѣ слѣды, опредѣлить которые количественно невозможно.

Изъ 147 гр. спирта, пропущеннаго въ теченiе 35 минутъ, по-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 182.

лучено: 70 гр. амиленовъ, кипящихъ безъ сушки при первой перегонкѣ при 25°—45°, около 30 гр. воды и 30 гр. жидкости, кипящей 100°—132°. Газовъ почти совсѣмъ не выдѣляется. Въ короткое время можно получить большое количество амиленовъ и температуру нагрѣва трубки можно регулировать такъ, чтобы почти не выдѣлялось газовъ при разложенiи спирта.

Разложенiе диметилэтилкарбинола.

Опытъ 97-й. Третичный спиртъ $\frac{CH_3}{CH_3}>C(OH)C_2H_5$ при 620° легко разлагается нацѣло на воду и амиленъ. Въ теченiе 25 минутъ разложилось 96 гр. спирта на 30 гр. воды и 60 гр. амилена, кипящаго 30°—40°. Судя по точкѣ кипѣнiя можно предположить, что углеводородъ представляетъ смѣсь двухъ углеводородовъ: гемъ-метилэтилэтилена и триметилэтилена, происшедшихъ вслѣдствiе отнятiя воды отъ спирта по двумъ направленiямъ:

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C(OH)-CH_2-CH_3-H_2O=\frac{CH_3}{CH_3}>C=CH-CH_3 \text{ и}$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C(OH)-CH_2-CH_3-H_2O=\frac{CH_3}{CH_2}{\gg}C-CH_2-CH_3$$

При разложенiи спирта газовъ не выдѣлялось.

Разложенiе метиловаго спирта.

Опытъ 98-й. Интереснымъ представлялось выяснить, какое контактное дѣйствiе будетъ оказывать графитовая трубка на метиловый спиртъ, такъ какъ здѣсь при отнятiи воды не можетъ образоваться непосредственно этиленовый углеводородъ. Опытъ показалъ, что и здѣсь контактъ рѣзко измѣняетъ продукты разложенiя метиловаго спирта. Изъ 121 гр. спирта при 650°—680° въ теченiе 45 минутъ около половины спирта обратилось въ газы, и составъ ихъ совсѣмъ иной, чѣмъ мы имѣли при контактномъ разложенiи метиловаго спирта въ желѣзной трубкѣ. Газовый анализъ далъ слѣдующiе результаты:

Графитовая трубка.		Желѣзная трубка.	
C_nH_{2n}	2,8%		
CO	12,8%	CO	24,6%
CH_4	39,2%	CH_4	4,5%
H_2	45,2%	H_2	70,0%

Мы видимъ, что въ составъ газовъ входитъ очень большой процентъ метана, чего не наблюдается при разложенiи въ желѣзной

трубкѣ, и потому мы можемъ такое разложеніе называть метаннымъ разложеніемъ въ отличіе отъ алдегиднаго, которое совершается отъ контакта съ желѣзомъ.

Въ настоящее время, за отсутствіемъ опытнаго матеріала, представляется труднымъ сказать, какимъ путемъ происходитъ разложеніе метиловаго спирта подъ вліяніемъ изслѣдуемаго контакта.

Разложеніе изобутиловаго спирта.

При прохожденіи изобутиловаго спирта съ т. к. 106°—107° черезъ графитовую трубку происходитъ разложеніе спирта на бутиленъ и воду; изомаслянаго алдегида вовсе не получается. Для того, чтобы бутиленъ получался по возможности чистымъ, необходимо, чтобы скорость прохожденія спирта была бы надлежащей. Изъ приведенныхъ опытовъ видно, какое громадное значеніе имѣетъ скорость прохожденія спирта на чистоту получаемаго бутилена.

Опытъ 3-й. Изъ 150 гр. спирта разложилось 58 гр. въ теченіе 40 минутъ. Температура 550°. Анализъ газовъ даетъ:

$$C_nH_{2n} — 79{,}8\%.\ CH_4 — 10\%.\ H_2 — 10{,}2\%.$$

Опытъ 5-й. 197 гр. спирта пропущены черезъ графитовую трубку при 550° въ теченіе 33 минутъ; разложилось около 80 гр. Анализъ полученнаго газа даетъ:

$$C_4H_8—94\%.\quad CH_4—4{,}5\%.\quad H_2—1{,}5\%.\quad CO_2—0{,}4\%.$$

Опытъ 7-й. 440 гр. спирта пропущены черезъ графитовую трубку въ теченіе 1 ч. 10 минутъ. Получено около 70 литровъ газа, который содержалъ 94,5% бутилена.

Эти данныя показываютъ, что бутиленъ очень легко получается контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта.

Какъ извѣстно, бутиленъ, полученный по способу Лебеля и Грина [1]) изъ изобутиловаго спирта и хлористаго цинка, по опытамъ А. Е. Фаворскаго и К. И. Дебу [2]), представляетъ смѣсь изомеровъ, а именно около $^2/_3$ изобутилена и $^1/_3$ псевдобутилена (β-бутилена и α-бутилена). Точно такъ же бутиленъ, полученный по способу Пюшо [3]) изъ изобутиловаго спирта и сѣрной кислоты, также неоднороденъ, какъ это было показано Д. П. Коноваловымъ [4]).

---

[1]) Bul. Soc. Chim. 29, 306.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 42, 152—154.
[3]) Ann. Chim. Phys. [5] 28, 508.
[4]) Berl. Ber. 13, 2395 (*1880*).

*

Бутиленъ, получаемый контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта, оказался точно также неоднороднымъ. Если бутиленъ, добытый послѣднимъ способомъ, сгустить надъ сѣрной кислотой (2 в. ч. H_2SO_4 и 1 в. ч. H_2O) и взбалтывать съ ней при обыкновенной температурѣ, то около $^2/_3$ бутилена растворяется, а $^1/_3$ остается нерастворенной; послѣ обработки бромомъ послѣдней углеводородъ даетъ дибромидъ съ т. к. 157°—164°, который состоитъ главнымъ образомъ изъ дибромида β-бутилена. Изъ сѣрной кислоты обычнымъ путемъ выдѣляется триметилкарбинолъ. Точно также если получаемый контактнымъ способомъ бутиленъ обработать бромистымъ водородомъ въ уксуснокисломъ растворѣ, то получается смѣсь бромистыхъ бутиленовъ. Если ихъ обработать водой, при нагрѣваніи въ теченіе $1^1/_2$ часа, то третичный бромистый бутилъ растворяется съ образованіемъ триметилкарбинола, а остается вторичный бутилъ съ т. к. 91°—93°, который происходитъ отъ присоединенія бромистаго водорода къ β-бутилену и къ α-бутилену, если послѣдній также находится въ смѣси бутиленовъ. Опытъ показываетъ, что около $^2/_3$ смѣси принадлежитъ изобутилену, а $^1/_3$ приходится на долю β- и α-бутиленамъ.

Представляется крайне интереснымъ объяснить, какимъ путемъ могутъ образоваться β- и α-бутилены при контактномъ разложеніи изобутиловаго спирта.

При разложеніи по способу Лебеля и Грина предполагалось, что хлористый цинкъ производитъ такую изомеризацію; но не слѣдуетъ забывать въ настоящее время, что при добываніи бутиленовъ по способу Лебеля и Грина въ желѣзной бутыли, кромѣ хлористаго цинка, находился еще другой агентъ контакта — желѣзо, который несомнѣнно оказывалъ громадное вліяніе на весь ходъ реакцій, здѣсь совершаемыхъ.

Въ послѣднее время Нефъ [1]) сдѣлалъ наблюденіе, которое показываетъ, что при 400°—450° въ стеклянной колбѣ получается чистый изобутиленъ. Но чтобы объяснить, какимъ образомъ происходитъ образованіе β- и α-бутиленовъ, я предполагаю дать такую схему разложенія изобутиловаго спирта. Образованіе бутилена изъ спирта по какому бы ни было способу добыванія должно произойти съ выдѣленіемъ воды, которая можетъ выдѣляться въ двухъ направленіяхъ:

$$\text{I)}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH{-}CH_2OH - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C = CH_2;$$

[1]) Lieb. Ann. 318, 213.

$$II)\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2OH-H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} =$$

$$= CH_3-CH = CH-CH_3;$$

въ I случаѣ получается главный продуктъ реакціи — изобутиленъ, а во II случаѣ—замкнутый углеводородъ, который легко отъ дѣйствія высокой температуры размыкается и превращается въ β- или α-бутиленъ.

Толкованія, которыя основываются на образованіи замкнутыхъ соединеній при объясненіи изомерныхъ превращеній, примѣнялись впервые М. Д. Львовымъ [1]). Въ послѣднее время для объясненія образованія смѣси бутиленовъ при разложеніи хлористаго изобутила Нефъ [2]) точно также прибѣгнулъ къ участію замкнутыхъ углеводородовъ. Но объясненіе Нефа расходится съ моимъ, потому что я объясняю образованіе замкнутаго углеводорода выдѣленіемъ воды изъ спирта въ разныхъ направленіяхъ, а Нефъ вводитъ гипотезу о двухатомномъ углеродѣ, образованіи сначала изобутилидена и его изомеризаціи въ разные бутилены. Моя гипотеза представляется гораздо проще объясненія Нефа, не основывается на какихъ-либо другихъ предположеніяхъ, а напротивъ, подтверждается многими случаями двойственнаго выдѣленія воды, галоидоводородныхъ кислотъ и т. п. изъ органическихъ соединеній. Предлагая такое объясненіе происхожденія β- и α-бутиленовъ, я искалъ въ смѣси бутиленовъ, получаемыхъ контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта, замкнутаго углеводорода метилтриметилена, полученнаго Н. Я. Демьяновымъ [3]). Перепробовавъ различные методы, я остановился на отношеніи бутиленовъ къ бромной водѣ въ отсутствіи свѣта. Этиленовые углеводороды соединяются съ бромомъ въ темнотѣ мгновенно; замкнутые углеводороды триметиленъ и метилтриметиленъ въ темнотѣ соединяются гораздо медленнѣе. Въ случаѣ присутствія метилтриметилена въ смѣси бутиленовъ мы должны были бы замѣтить разницу въ поглощеніи бромной водой опредѣленнаго объема газовъ на свѣтѣ и въ полной темнотѣ. Опытъ показалъ, что 100 куб. сант. бутилена, который содержалъ въ себѣ 98% этого углеводорода, поглощались въ пипеткѣ съ бромной водой совершенно одинаково на свѣтѣ и въ совершенно темной комнатѣ;

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 26, (*1894*), 158.

[2]) Lieb. Ann. 318, 28.

[3]) Berl. Ber. 28, 22 (*1895*).

отъ 100 куб. сант. газа осталось 2 куб. с. въ теченіе менѣе 2 минутъ. Между тѣмъ, по опытамъ Н. Я. Демьянова, метилтриметиленъ медленно соединяется съ бромомъ въ темнотѣ. Слѣдовательно, въ полученномъ мною бутиленѣ не имѣется метилтриметилена.

Если все-таки держаться предложеннаго мною объясненія, то слѣдуетъ признать, что метилтриметиленъ при этой температурѣ и этихъ условіяхъ размыкается и превращается въ β- и α-бутилены. За неимѣніемъ подъ руками этого углеводорода, я не могъ повѣрить этого превращенія сейчасъ на опытѣ, но я продѣлалъ опыты превращенія триметилена въ пропиленъ.

Еще Танатаръ[1]) показалъ, что триметиленъ при пропусканіи черезъ накаленную стеклянную трубку превращается въ пропиленъ. Эта работа вызвала возраженія со стороны А. А. Волкова и Б. Н. Меншуткина, которые утверждали, что совершенно чистый триметиленъ неспособенъ превращаться въ пропиленъ и только при очень высокой температурѣ частица триметилена разлагается съ образованіемъ этилена; нахожденіе же пропилена въ продуктахъ пирогенетической реакціи триметилена они объясняютъ нечистотой триметилена. Танатаръ, повторяя опыты, пришелъ къ прежнимъ результатамъ.

Въ виду важности для моихъ изслѣдованій факта превращенія триметилена въ пропиленъ, я повторилъ опыты Танатара, принявъ во вниманіе всѣ возраженія Волкова и Меншуткина. Триметиленъ собирался надъ 2°/₀ растворомъ хамелеона, взбалтывался съ нимъ въ теченіе недѣли и пропускался въ темномъ мѣстѣ черезъ бромную воду (съ избыткомъ брома) и собирался надъ слабымъ растворомъ хамелеона, причемъ взятая проба показала, что онъ имъ совершенно не обезцвѣчивается. Сухой триметиленъ, не содержащій кислорода, пропускался черезъ ѣдкое кали и потомъ поступалъ въ стеклянную, нагрѣтую до 600°, трубку, въ которой находились желѣзныя стружки; изъ трубки газъ собирался въ газометръ надъ водой. Онъ содержалъ отъ 50°/₀—70°/₀ пропилена, что было узнано посредствомъ окисленія хамелеономъ и превращеніемъ въ бромюръ, который оказался чистѣйшимъ пропиленомъ, съ т. к. 141°—143°. Оставшійся газъ послѣ пропусканія черезъ бромную воду состоялъ, какъ показалъ анализъ, изъ неизмѣненнаго триметилена. Слѣдовательно, триметиленъ при нагрѣваніи до 600° переходитъ въ пропиленъ, и поэтому мы должны ожидать подобнаго превращенія и

---

[1]) Berl. Ber. 29, 1297 (*1896*); 32, 702 (*1899*).

для метилтриметилена, только оно будетъ совершаться, въ виду его строенія, еще легче и при болѣе низкой температурѣ. Но образованіе α- и β-бутиленовъ можно было бы объяснить просто изомернымъ превращеніемъ изобутилена; нижеописанный опытъ разложенія триметилкарбинола заставляетъ однако считать такое объясненіе очень мало вѣроятнымъ.

Разложеніе триметилкарбинола.

Опытъ 8-й. 70 гр. триметилкарбинола были пропущены черезъ стеклянную трубку, въ которой находились кусочки графита, въ теченіе 16 минутъ при 480°—500°; разложеніе спирта полное; получено 18 литровъ газа, въ которомъ находится бутилена, по даннымъ газоваго анализа, 99°/₀. При пропусканіи газа въ уксуснокислый растворъ бромистаго водорода полученъ бромюръ, который при обработкѣ водой при нагрѣваніи почти весь растворился. Изъ 50 гр. бромюра осталось менѣе 4 гр. бромюра, который по своей точкѣ кипѣнія (90°—92°) долженъ отвѣчать β-бутилену. Но такое небольшое количество β-бутилена, по моему мнѣнію, можетъ происходить отъ небольшой примѣси вторичнаго спирта метилэтилкарбинола къ триметилкарбинолу, такъ какъ извѣстно, что въ сѣрной кислотѣ (2 ч. H_2SO_4 и 1 ч. воды) немного растворяется и β-бутиленъ. Если бы была изомеризація изобутилена, то мы бы должны были бы получить смѣсь бутиленовъ такого же примѣрно состава, какой имѣетъ бутиленъ изъ изобутиловаго спирта, если условія контактнаго разложенія были бы одни и тѣ же. Дальнѣйшія изслѣдованія будутъ продолжены для болѣе полнаго выясненія этого вопроса.

Лаборанту Ціалову за оказанную помощь выражаю свою благодарность.

31 января 1902 г.

Кріоскопическія изслѣдованія.

П. Хрущова.

(*Окончаніе*).

Когда приходится производить измѣреніе при помощи установленныхъ и соединенныхъ приборовъ, они конечно должны быть предварительно изслѣдованы отдѣльно и совмѣстно въ нѣкоторыхъ направленіяхъ. Такъ, напримѣръ, должны быть выравнены (съ не-

обходимой точностью) 1-е и 2-е плечи моста, должно быть опредѣлено сопротивленіе всей измѣрительной проволоки и единицы ея длины; вся проволока должна быть прокалибрована и т. д. Но всѣ эти операціи будутъ мною указаны въ приложеніи, а теперь я я только опишу одну существенную изъ этихъ предварительныхъ задачъ изученія прибора: опредѣленіе температуры схожденія (température convergente [1]) даннаго прибора. Разные авторы даютъ нѣсколько различныя ея опредѣленія: «La température convergente est la température vers laquelle tendrait la solution, placée dans une enceinte à température constante, s'il ne se produisait pas de congélation» (Raoult, *1899*). «The convergence temperature is that, at which cooling of the liquid no longer takes place, i. e. the freezing-temperature, at which ice and liquid are in equilibrium, and the ice plays the role of the heat-absorbing medium» [2]). «La température de convergence... exprime la valeur t_0... à laquelle la solution tendrait... si, dans la solution, il n'y eût ni formation, ni fusion de glace» [3]). Я привелъ эти цитаты въ особенности потому, что на основаніи этихъ опредѣленій, всѣ изслѣдователи въ самомъ дѣлѣ и разсуждаютъ затѣмъ объ условіяхъ образованія и таянія льда среди раствора, строятъ соотвѣтственныя уравненія и вычисляютъ по нимъ подходящія поправки наблюдаемыхъ точекъ замерзанія. То же самое дѣлали Нернстъ и Абеггъ (1894 г.) въ своей первоначальной работѣ, при чемъ основывались на дифференціальномъ уравненіи Богускаго, установленнаго для скорости растворенія металловъ въ кислотахъ, т. е. не имѣющаго никакого прямого отношенія къ скорости таянія льда! Наконецъ, Вильдерманъ вывелъ свои поправочные термины, основываясь на смѣшанномъ соображеніи (loc. cit., 463) полу-теоретическаго, полу-эмпирическаго характера (изъ наблюденій надъ таяніемъ ледяныхъ кубовъ), убѣдительность котораго крайне сомнительна. Между тѣмъ самое понятіе о температурѣ схожденія весьма простое и позволяетъ совершенно устранить необходимость поправокъ. Дѣйствительно: вообразимъ какую-нибудь среду (или оболочку, enceinte) постоянной температуры, въ которую мы можемъ погрузить сосудъ (стаканъ) съ замерзающей при этой температурѣ жидкостью, но безъ прямого прикосновенія между стѣнками этого сосуда и охлаждающей его средой, а при налич-

---

[1]) или: température de convergence.

[2]) Wildermann, Phil. Mag. *1897*, december, 462.

[3]) Battelli & Stefanini, Ann. Chim. Phys. *1900,* Mai, 68.

ности тонкаго слоя сухого воздуха между стѣнками сосуда и стѣнками охлаждающей среды. Что произойдетъ? Ясно, что жидкость въ погруженномъ сосудѣ (стаканѣ) остынетъ, чрезъ болѣе или менѣе продолжительный промежутокъ времени, почти до постоянной температуры охлаждающей среды, но съ ней не сравняется, а перестанетъ охлаждаться, когда дойдетъ до температуры немного болѣе высокой, чѣмъ температура оболочки—среды. Окончательная разность между этими двумя температурами (конечнаго теплового равновѣсія всей системы) будетъ, понятно, зависѣть отъ толщины слоя воздуха между внутреннимъ сосудомъ и охлаждающей средой, отъ скорости охлажденія стѣнками охладителя, отъ скорости перемѣшиванія въ жидкости погруженнаго внутренняго сосуда (стакана) и т. п. Но для каждаго опредѣленнаго прибора такого рода эта разность температуръ будетъ опредѣленной, постоянной величиной (назовемъ ее Δ), а для каждой температуры t среды будетъ существовать соотвѣтственная температура $t_0 = t + \Delta$, ниже которой температура погружаемой жидкости не остынетъ, пока Δ останется неизмѣннымъ. Эта температура t_0 будетъ температурой схожденія при данныхъ условіяхъ. Теперь вообразимъ дальше, что мы устроили такую охлаждающую оболочку постоянной температуры t, выбранной такимъ образомъ, чтобы она была какъ разъ на Δ° ниже точки замерзанія той жидкости, которую мы хотимъ изслѣдовать. Заморозивъ во внутреннемъ сосудѣ нашу жидкость, она очевидно останется при своей точкѣ замерзанія $= t_0$, и не будетъ имѣть стремленія охладиться еще ниже, такъ какъ точка замерзанія и температура схожденія прибора совпадутъ. Такимъ образомъ, мы осуществимъ искомое условіе: тепло можетъ при такихъ обстоятельствахъ извлекаться охлаждающей средой изъ жидкости, замерзающей во внутреннемъ стаканѣ, но температура этой жидкости останется неизмѣненной отъ дѣйствія наружной оболочки; точка замерзанія не будетъ искусственно понижена охлажденіемъ, благодаря постановкѣ въ условіе теплового равновѣсія при этой температурѣ.

Въ этомъ простомъ соображеніи заключается весь физическій смыслъ «температуры схожденія», какъ условія точнаго опредѣленія точки замерзанія.

Въ сущности разсужденіе Рауля и его главное уравненіе [1])

---

[1]) Ann. Chim. Phys. *1899*, 184.

даже не имѣютъ прямого отношенія къ вопросу. Въ уравненіи

$$t_0 - t_1 = \frac{V}{K}$$

гдѣ t_0 = истинная температура замерзанія, t_1 = видимая температура замерзанія (température apparente de congélation), V=скорость охлажденія, K = скорость нагрѣванія отъ образованія льда, при переохлажденіи на 1° С., мы имѣемъ въ виду процессъ замерзанія, а не равновѣсіе точки замерзанія, когда ледъ не образуется и не таетъ. При температурѣ схожденія дѣйствительно имѣемъ: $t_0 = t_1$, но вовсе не потому, что $V = 0$ и $K = \infty$, а просто потому, что устроено совпаденіе t_0 съ t_1, отсутствуетъ охлажденіе. Ни проводностью, ни излученіемъ температура замораживаемой жидкости не стремится тогда понизиться, такъ какъ и помимо присутствія льда ея температура есть точка теплового равновѣсія. Но отсюда непосредственно вытекаетъ достаточность присутствія нѣкотораго количества льда, безъ всякой необходимости образовывать ледъ при окончательныхъ окружающихъ условіяхъ точки замерзанія. Вотъ почему я поступалъ при замораживаніи иначе, чѣмъ предписываетъ Рауль, такъ какъ требуется только сохраненіе неизмѣннымъ присутствующаго количества льда, а вовсе не образованіе его in situ, при истинной точкѣ замерзанія. Рауль сперва переохлаждаетъ изслѣдуемую жидкость на полъ градуса (приблизительно), потомъ подводитъ температуру оболочки на Δ° ниже предполагаемой точки замерзанія жидкости, затѣмъ вбрасываетъ частичку льда (т. е. собственно касается кончикомъ капиллярнаго столбика льда), и наконецъ чрезъ нѣсколько времени отсчитываетъ температуру своего термометра. Я всегда замораживалъ вбрасываніемъ щепотки тонко растертаго и чистаго льда въ переохлажденную жидкость [1]) при соотвѣтственно этой температурѣ охлажденной оболочкѣ (на Δ° ниже температуры переохлажденія), и подводилъ потомъ температуру оболочки на Δ° С. ниже окончательной точки замерзанія, когда считалъ, что у меня образовалось достаточно льда [2]) для цѣлей успѣшнаго наблюденія.

---

[1]) Отъ такой добавки льда въ произвольномъ количествѣ ошибки не вводится, такъ какъ концентрація раствора опредѣляется во всякомъ опытѣ извлеченіемъ около 100 куб. сант. изъ внутренняго стакана по окончаніи наблюденія, притомъ охлажденной до 0° пипеткой.

[2]) Достаточное количество льда было мною установлено въ рядѣ отдѣльныхъ наблюденій въ 2 грамма приблизительно на 270 куб. сант. жид-

Температуру схожденія для всѣхъ ожидаемыхъ точекъ замерзанія я находилъ предварительно слѣдующимъ образомъ (согласно первому способу изъ указанныхъ у Рауля [1]): изъ трехъ или четырехъ наблюденій, по которымъ я потомъ получалъ графически всю зависимость между рядомъ точекъ замерзанія и соотвѣтственнымъ рядомъ температуръ оболочки, при которыхъ прекращалось охлажденіе внутри. Для этой цѣли я бралъ «нормальный» растворъ хлористаго калія (не замерзающій въ предѣлахъ требовавшихся наблюденій) и наливалъ 270 куб. сант. его во внутренній стаканъ моего аппарата. Затѣмъ я пускалъ въ ходъ продуваніе воздуха чрезъ эфиръ съ такой скоростью, чтобы въ эфирѣ получалась одна изъ желательныхъ температуръ, вставлялъ термометръ въ растворъ хлористаго калія и пускалъ въ ходъ мѣшалку со скоростью 1,9 оборотовъ въ секунду (тою же, какъ во всѣхъ послѣдующихъ наблюденіяхъ); словомъ, заставлялъ приборъ дѣйствовать какъ при измѣреніи точекъ замерзанія и выжидалъ, чтобы гальванометръ (при замыканіи) не показывалъ ни малѣйшаго отклоненія. При достиженіи теплового равновѣсія, электрическій термометръ очевидно показывалъ въ растворѣ хлористаго калія температуру схожденія для данной установившейся температуры въ эфирѣ. Отмѣчалась эта температура эфира и равновѣсное положеніе контакта на проволокѣ, т. е. мѣсто указателя на шкалѣ при отсутствіи отклоненія въ гальванометрѣ; при чемъ измѣреніе дѣлалось микроскопомъ и бралось среднее положеніе покоя при двухъ направленіяхъ тока, какъ дальше будетъ описано при измѣреніи точекъ замерзанія.

Температура эфира отмѣчалась (въ цѣлыхъ градусахъ, десятыхъ и сотыхъ) на оси абсциссъ, а положеніе равновѣсія на шкалѣ — на оси ординатъ разграфленной сѣткой бумаги. Наблюденія показали, что геометрическое мѣсто всѣхъ точекъ пересѣченія координатъ есть прямая линія, съ угловымъ коэффиціентомъ, спеціальнымъ для каждаго внутренняго стакана. Такъ, напримѣръ, для послѣдняго изъ стакановъ въ моихъ опытахъ получилась такая табличка [2]), гдѣ $y =$ положеніямъ указателя на шкалѣ, а $x =$ показаніямъ термометра въ эфирѣ:

кости. Количество льда признано достаточнымъ, когда наблюденія (при одинаковыхъ прочихъ условіяхъ) совпадаютъ. Около пирометра не должно быть менѣе 2 гр. льда, въ условіяхъ моихъ опытовъ.

[1]) Loc. cit., стр. 187.

[2]) Т. е. собственно получалась графика, которая можетъ быть выражена этой табличкой.

$$x_1 = 0{,}12 \qquad y_1 = 121{,}72 \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = 194 \\ \\ \dfrac{y_3 - y_2}{x_3 - x_2} = 194 \end{array} \right. ,$$
$$x_2 = 0{,}85 \qquad y_2 = 263{,}78$$
$$x_3 = 1{,}27 \qquad y_3 = 345{,}34$$

откуда угловой коэффиціентъ a уравненія: $y_2 - y_1 = a\,(x_2 - x_1)$ будетъ $= a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{y_3 - y_2}{x_3 - x_2} = 194 =$ постоянной.

Для этого же стакана величина Δ была $= 0^\circ{,}19$ на томъ самомъ термометрѣ, которымъ измѣрялась температура эфира въ охладителѣ; т. е. для полученія нуля градусовъ Цельзія на этомъ же термометрѣ внутри аппарата необходимо было держать эфиръ оболочки при—$0^\circ{,}19$, что и дѣлалось для наблюденія точки замерзанія воды. У Рауля аппаратъ имѣлъ (въ своей послѣдней формѣ) $\Delta = 0^\circ{,}10$, но чувствительность моего электрическаго термометра не позволяла брать столь малое Δ, такъ какъ температуры внутри становились слишкомъ неустойчивыми при подобныхъ условіяхъ. Думаю, что Рауль могъ работать при $\Delta = 0^\circ{,}1$ лишь благодаря значительной инертности ртутнаго термометра. Я сейчасъ покажу, какъ такая инертность инструмента скрыла отъ его наблюдательности явленіе «максимума нагрѣва» въ замерзаніи жидкостей, при ограниченномъ отводѣ развивающагося тепла. Я всегда находилъ температуры схожденія указаннымъ путемъ, т. е. выжиданіемъ полнаго теплового равновѣсія, и думаю, что такой способъ самый надежный. Рауль пользовался инымъ способомъ (troisième moyen, loc cit. стр. 188), который на мой взглядъ гораздо менѣе точенъ, даже при большой чувствительности электрическаго термометра; я въ этомъ убѣдился прямымъ опытомъ и склоненъ видѣть въ его примѣненіи одинъ изъ источниковъ погрѣшностей раулевскаго изслѣдованія.

Опытъ мой ведется слѣдующимъ образомъ и порядкомъ.

Стеклянная банка охладителя (съ намастиченными наглухо: крышкой и нейзильберовымъ наружнымъ стаканомъ) наливается сухимъ эфиромъ и ставится въ смѣсь льда и соли, для предварительнаго охлажденія на 1°—2° ниже нуля, смотря по предстоящему наблюденію точки замерзанія. Вода или соляной растворъ, точку замерзанія которыхъ мы хотимъ опредѣлить, наливается (въ количествѣ 270 куб. сант., которые достаточны для покрытія намотки проволоки въ пирометрѣ и спиралей мѣшалки) въ стеклянный внутренній стаканъ прибора и охлаждается отдѣльно, передъ самымъ началомъ измѣренія, до желаемой температуры пере-

охлажденія. Напр., для измѣренія точки замерзанія чистой воды, ее переохлаждаютъ приблизительно на 7 десятыхъ ниже нуля, при постоянномъ перемѣшиваніи (отъ руки) шкива мѣшалки, которая соединена уже съ жидкостью навинчиваніемъ эбонитовой крышки. На стеклянный стаканъ надѣвается послѣ налитія жидкости описанное раньше эбонитовое кольцо, которое и свинчивается съ крышкой; чрезъ центральное отверстіе въ шкивѣ вводится временно ртутный термометръ для наблюденія степени переохлажденія жидкости, конечно въ грубой формѣ. Самый стеклянный стаканъ съ навинченной системой (крышки, велосипеднаго сочлененія, боковыхъ стержней съ муфтами и мѣшалки, но безъ пирометра) вставляется въ соотвѣтственную охлаждающую смѣсь; но не прямо, а съ предварительно надѣтымъ футляромъ изъ тонкаго мѣднаго листа, въ который свободно входитъ стаканъ, чѣмъ препятствуется и пачканіе стакана и намерзаніе жидкости около стѣнокъ (т. е. достигается и само переохлажденіе, благодаря тонкому слою воздуха, остающагося между стѣнками стакана и футляра). Переохлажденіе доводятъ до двухъ десятыхъ градуса (приблизительно) ниже желаемаго, въ разсчетѣ на легкое нагрѣваніе жидкости при переносѣ ея изъ охлаждающей смѣси и во время вставки въ аппаратъ.

Этимъ временемъ охладитель (температура эфира въ которомъ успѣла дойти до желаемой) вынимается изъ льда, обтирается насухо, завертывается въ свои войлочныя оболочки и ставится на мѣсто, на мраморную доску между тремя мѣдными колонками. Сейчасъ же пускается въ эфиръ охладителя воздухъ чрезъ сушило съ сѣрной кислотой и колонку съ сухимъ бисеромъ, и устанавливается въ немъ температура, соотвѣтствующая приблизительно переохлажденію изслѣдуемой жидкости. Отверстіе металлическаго стакана закрываютъ на время крышкой, для поддержанія внутри его постоянной температуры эфира.

Въ моментъ достиженія въ жидкости желаемой температуры переохлажденія, стаканъ со всей связанной съ нимъ системой быстро вынимаютъ изъ охлаждающей смѣси и футляра и переносятъ въ эфирный охладитель, опуская на муфтахъ по колоннамъ вплоть до вхожденія эбонитовой крышки съ кольцомъ въ свой пазъ (кругомъ раструба металлическаго стакана). Немедленно надѣваютъ на шкивъ передаточный резиновый шнуръ и пускаютъ въ ходъ вращеніе мѣшалки, при чемъ сначала (т. е. вплоть до полученія хорошаго замерзанія, или наибольшаго развитія

тепла отъ образованія льда) даютъ двигателю производить 3—4 оборота мѣшалки въ секунду. Въ это время верхнія оболочки (т. е. надъ мѣдной крышкой) еще не надѣты всѣ, а лишь одна. Наблюдающій въ трубу зеркало гальванометра перемѣщаетъ контактъ до мѣста равновѣсія моста, соотвѣтствующаго температурѣ переохлажденія, и отмѣчаетъ ее (приблизительно, лишь въ смыслѣ указанія). Тогда вбрасываютъ въ отверстіе эбонитовой крышки внутренняго стакана щепотку чистаго льда, при чемъ останавливаютъ шкивъ на это время отъ руки и наблюдаютъ въ зрительную трубу перемѣщеніе точки равновѣсія, замыкая отъ времени до времени кнопкой проводъ къ гальванометру. Напримѣръ, для одного случая замерзанія чистой воды наблюдается переохлажденіе до 278-й черты шкалы уравнителя; послѣ замерзанія происходитъ плавный нагрѣвъ до новаго равновѣсія при 112-й чертѣ, которая соотвѣтствуетъ максимальному нагрѣву [1]). Продержавшись нѣсколько минутъ при этой «температурѣ максимума» (Раулемъ и другими изслѣдователями до Понсо не замѣченной), указатель телѣжки даетъ равновѣсное положеніе контакта на уравнителѣ опять при болѣе низкихъ температурахъ (т. е. при бо́льшихъ цифрахъ шкалы) и окончательно останавливается на чертѣ шкалы = 118,27. Это послѣднее дѣленіе отвѣчаетъ точкѣ замерзанія воды. Когда температура замерзающей жидкости достигнетъ своего максимума (112-й черты), уменьшаютъ скорость вращенія мѣшалки до 1,9 оборотовъ въ секунду и въ то же время подводятъ температуру эфира охладителя до такой, которая соотвѣтствуетъ температурѣ схожденія точки замерзанія воды, предварительно найденной на графикѣ. Такъ какъ температура эфира раньше соотвѣтствовала переохлажденному состоянію воды внутри, то приходится осторожно подливать болѣе теплаго эфира (комнатной температуры) въ охладитель [2]), для повышенія температуры оболочки. Этотъ доливаемый эфиръ идетъ и на возмѣщеніе того, который успѣлъ этимъ временемъ улетучиться отъ продуванія воздуха.

---

[1]) Причина этого максимальнаго нагрѣва весьма простая. При образованіи значительнаго количества льда, охлаждающая оболочка сначала не успѣваетъ удалить все тепло (отвердѣванія и тренія); жидкость перегрѣвается и лишь понемногу опять охлаждается до равновѣсія, истинной точки замерзанія. Возможность наблюсти «максимумъ» (у меня на 3—4 мм. выше точки замерзанія) есть лучшее мѣрило чуствительности метода.

[2]) Для этой цѣли рядомъ съ охладителемъ поставлена двугорлая банка съ эфиромъ, соединенная съ нимъ загнутой трубкой; эфиръ изъ нея перекачиваютъ въ охладитель резиновымъ баллономъ.

Словомъ, когда положеніе контакта на шкалѣ передвинуто до мѣста стойкаго равновѣсія въ мостѣ, т. е. когда 3-е и 4-е плечи сравнены и въ гальванометрѣ нѣтъ отклоненія, и послѣ отмѣтки скорости мѣшалки (равной во всѣхъ наблюденіяхъ 1,9 оборотовъ въ секунду, какъ и при опредѣленіи температуры схожденія) и температуры эфира, тогда на этомъ мѣстѣ производится самое измѣреніе положенія этого мѣста шкалы. Понятно, что это окончательное измѣреніе дѣлается лишь при наступленіи увѣренности въ полной стойкости этого положенія равновѣсія; а такъ какъ тутъ мы встрѣчаемся съ самымъ важнымъ моментомъ наблюденія, то я его опишу болѣе подробно.

Послѣ прохожденія черезъ максимумъ нагрѣва, охлажденіе идетъ довольно медленно вплоть до наступленія окончательной точки замерзанія. Въ моемъ приборѣ проходитъ, обыкновенно, около получаса до возможности начать самыя измѣренія; въ этомъ имѣется довольно неудобная затяжка опыта. Предположивъ, что затѣмъ приходится сдѣлать 3—4 пары измѣреній положенія точки замерзанія на шкалѣ черезъ нѣкоторые промежутки времени, для увѣренности въ устойчивости этой касательной точки, на весь опытъ уходитъ около полутора часа. Я старался дать себѣ отчетъ о причинахъ такой продолжительности опыта (путемъ разныхъ видоизмѣненій его условій) и пришелъ къ заключенію, что главной причиной слѣдуетъ считать измѣненіе въ насыщеніи жидкости воздухомъ. Въ самомъ дѣлѣ, изслѣдуемая жидкость (вода или растворъ) наливается въ приборъ при комнатной температурѣ (у меня лѣтомъ довольно высокой), слѣдовательно содержитъ меньше раствореннаго воздуха, чѣмъ охладившись потомъ при энергичномъ перемѣшиваніи вращающейся мѣшалки около 0°. Приближеніе къ состоянію насыщенности воздухомъ должно происходить медленно и ассимптотически со временемъ; оно можетъ измѣнить точки замерзанія на нѣсколько десятитысячныхъ градуса и, быть можетъ, доходить въ совокупности до одной тысячной градуса, что приблизительно согласовалось бы съ наблюденіями Рауля [1]) надъ пониженіемъ точки замерзанія воды отъ раствореннаго воздуха. Окончательное насыщеніе воздухомъ при точкѣ замерзанія наступаетъ понятно лишь благодаря быстрому перемѣшиванію въ собранномъ приборѣ, т. е. послѣ замораживанія.

Когда окончательное равновѣсіе завѣдомо достигнуто, то надъ

---

[1]) Ann. Chim. Phys. *1899*, Février 207.

закрѣпленнымъ указателемъ контакта ставится микрометрическій микроскопъ и отсчитываются на немъ десятыя и сотыя доли миллиметра въ положеніи указателя на шкалѣ. Этимъ закончено измѣреніе точки замерзанія.

Какъ я уже упоминалъ, каждое измѣреніе является средней величиной изъ двухъ отсчетовъ на шкалѣ при двухъ противоположныхъ направленіяхъ тока отъ аккумулятора, т. е. при перебрасываніи «полевскаго» коммутатора, поставленнаго непосредственно между этимъ аккумуляторомъ и витстоновымъ мостомъ. При перемѣнахъ направленія тока также приходится выжидать нѣсколько минутъ, до сглаживанія нѣкоторыхъ возмущеній отъ перестановки переключателя (въ которомъ перекидная часть имѣетъ ртутные контакты).

Кстати замѣчу, что мѣста контактовъ между приборами были вездѣ запаяны, гдѣ не было необходимости болѣе частыхъ разобщеній. Пирометръ былъ соединенъ съ ящикомъ-мостомъ и съ толстыми проводами къ уравнителю достаточно длинными мягкими проводами-кабелями съ ничтожными сопротивленіями, позволявшими вставлять пирометръ и свободно его вынимать изъ жидкости и охладителя. Въ цѣлой серіи наблюденій (напр. одного и того же лѣта) пирометръ оставался безперемѣнно [1]) соединеннымъ со всѣми остальными приборами, проводящими токъ. Самый токъ отъ аккумулятора замыкался всегда въ началѣ дня хоть за часъ до начала перваго наблюденія и шелъ безъ перерыва до конца рабочаго дня.

Пирометръ, между отдѣльными наблюденіями того же дня, сохранялся всегда въ слоѣ тающаго льда, чтобы не тратить времени на доведеніе его въ приборѣ до температуры нуля. Для иллюстраціи выписываю изъ своего журнала наблюденій ходъ одного опыта (21 іюля 1901 г.) съ растворомъ хлористаго калія (крѣпости около 1/16 частицы), опыта далеко не изъ особенно удовлетворительныхъ.

Барометръ=745. Переохлажденіе [2])=307. Максимумъ=156. Скорость мѣшалки=1,9 оборота въ секунду Температура эфира= =0°,37. Температура термостата=25°,6. Температура моста=25°,4. Три пары измѣреній точки замерзанія дали:

161,16	162,06	162,33
161,00	161,87	161,63
161,08	161,96	161,98

[1]) Т. е. безъ малѣйшаго измѣненія накрѣпко завинченныхъ контактовъ.
[2]) Что, въ моемъ приборѣ, соотвѣтствуетъ:—0°,93 С., приблизительно.

За окончательное положеніе равновѣсія при точкѣ замерзанія принята средняя величина изъ двухъ послѣднихъ паръ наблюденій: **161,97**.

Вслѣдъ за этимъ найдено для чистой воды:

Барометръ=745. Перехлажденіе=200. Максимумъ=112. Скорость мѣшалки=1,9. Температура эфира=0°,15. Температура термостата=26°,3. Температура моста=25°,6.

115,72	116,42	116,40
115,42	115,65	115,62
115,57	116,04	116,01

За точку замерзанія воды принята средняя: **116,03**.

Отсюда получаемъ пониженіе=161,97—116,03=45,94=C.

Въ 100 граммахъ раствора найдено 0,4890 грамма хлористаго калія=P. Отсюда имѣемъ:

$$\frac{C}{P}=\frac{45,94}{0,4890}=93,54.$$

Эту константу, т. е. пониженіе точки замерзанія воды, въ растворѣ этой крѣпости, заключающемъ 1 граммъ хлористаго калія, я даю ниже въ своихъ таблицахъ наблюденій, не умножая еще результата на вѣсъ частицы (т. е. даю такъ называемый coefficient d'abaissement).

Какъ уже выше я упоминалъ, температура эфира колебалась иногда въ моихъ наблюденіяхъ на $^1/_{1000}$° выше и ниже показанной, т. е. въ предѣлахъ $^2/_{100}$. Можетъ возникнуть такой вопросъ: какимъ образомъ дозволительно измѣрять температуру замороженной жидкости до 0°,0001, когда температура оболочки (эфира) колеблется на 0°02? Но дѣло тутъ объясняется очень просто тѣмъ соображеніемъ, что при весьма малыхъ (на 0°,02) измѣненіяхъ температуры эфира, эти измѣненія крайне медленно вліяютъ на температуру внутренней жидкости, находящейся въ условіяхъ устойчивой температуры схожденія; требуется продолжительное время для перемѣны внутри на 0°,0001. Колебанія въ оболочкѣ нѣкоторымъ образомъ «сглаживаются» внутри, дѣйствіе ихъ исчезаетъ [1]).

Положеніе барометра записывалось въ моемъ журналѣ опытовъ лишь для отмѣтки, что его измѣненія не вліяли на точку замер-

[1]) Въ наблюденіяхъ Рауля отклоненія въ температурѣ эфира допускались до 5°/100 С. въ каждую сторону; при такихъ условіяхъ и чувствительности моего электрическаго термометра нельзя было бы получить постоянные результаты.

занія даннаго наблюденія. Извѣстно, что увеличеніе давленія на одну атмосферу понижаетъ точку замерзанія воды (или воднаго раствора) на 0°,007, т. е. нужно повышеніе давленія на одинъ сантиметръ (приблизительно) для пониженія точки замерзанія на одну десятитысячную (предѣлъ точности моихъ измѣреній) градуса.

III.

Теперь я приведу численные результаты моихъ измѣреній для растворовъ семи разныхъ тѣлъ въ водѣ. Эти тѣла выбраны въ качествѣ представителей разныхъ группъ, по ходу измѣненій точекъ замерзаній ихъ водныхъ растворовъ съ разбавленіемъ.

I. Хлористый натрій, какъ и всѣ остальные препараты, которыми я пользовался для настоящаго изслѣдованія, были получены отъ лучшихъ фирмъ и затѣмъ подвергнуты многократному перекристаллизованію. Лучшія порціи кристалловъ, полученныхъ этимъ путемъ, были всѣ анализированы количественно; только давшіе вполнѣ удовлетворительные результаты анализа были взяты для приготовленія растворовъ. Всѣ растворы готовились вѣсовымъ путемъ изъ совершенно сухой соли и многіе изъ нихъ еще разъ анализированы, послѣ приготовленія. Взятые, по окончаніи измѣренія точки замерзанія, 100 кубическихъ сантиметровъ замороженной жидкости набирались въ охлажденную пипетку черезъ тонкую платиновую сѣтку, чтобы не дать войти въ нее кристалламъ льда, и пока внутренній стаканъ, пирометръ и мѣшалка находились еще на своихъ мѣстахъ, какъ были во время измѣренія. Эта отборка 100 куб. сантиметровъ раствора дѣлалась очень быстро; вслѣдъ затѣмъ внутренній стаканъ вынимался изъ аппарата и я удостовѣрялся, что ледъ былъ «хорошъ», т. е. что его было достаточно, въ въ мелкихъ пластинчатыхъ кристаллахъ и что не образовалось «чехла». При правильномъ веденіи опыта, т. е. согласно вышеуказаннымъ предписаніямъ, и при размѣрахъ моего прибора, чехла никогда не получается. Малѣйшее полученіе чехла немедленно сказывается въ моемъ приборѣ, уже во время измѣренія, въ видѣ неправильнаго хода термометра (внутри жидкости) и отсутствія устойчивой точки замерзанія. Если измѣреніе проведено правильно, то окончательная точка замерзанія колеблется лишь на 1—2 десятитысячныхъ доли градуса въ теченіе послѣднихъ 3—4 паръ наблюденій.

Въ слѣдующей таблицѣ даны измѣренія для растворовъ хлори-

стаго натрія, произведенныя мною совмѣстно съ М. Л. Симоновымъ, въ теченіе лѣта 1900 года.

Выбранные при каждомъ измѣреніи 100 куб. сантиметровъ раствора взвѣшивались въ стеклянныхъ закупоренныхъ колбочкахъ, изъ которыхъ затѣмъ выливались во взвѣшенныя платиновыя чашки (колбочки взвѣшивались обратно) и немедленно выпаривались на водяной банѣ; выпаренная соль нагрѣвалась нѣсколько часовъ до 120° и сушилась въ эксикаторѣ, наконецъ взвѣшивалась (до полученія постояннаго вѣса) съ точностью до $^1/_{10}$ милиграмма способомъ замѣщенія.

Приведенныя ниже данныя (въ графѣ P таблицы) даютъ вѣсъ соли, содержащейся въ 100 граммахъ раствора.

Въ той же таблицѣ, въ графѣ $C_{эл.}$ даны пониженія точки замерзанія раствора, по сравненію съ точкой замерзанія дистиллированной воды, взятой при той же высотѣ барометра и возможно близкой температурѣ 3-го плеча витстонова моста, т. е. обыкновенно черезъ часа два послѣ измѣренія точки замерзанія раствора. Отсюда полная возможность пренебречь поправками на высоту барометра и измѣнившееся сопротивленіе третьяго плеча (согласно измѣнившейся его температурѣ). Поправку на сопротивленіе «третьяго плеча» особенно важно элиминировать изъ наблюденія по слѣдующимъ двумъ причинамъ: *а*) температурный коэффиціентъ сопротивленія манганиновой проволоки моего витстонова моста весьма малъ, а потому его не легко измѣрить точно при всѣхъ требующихся температурахъ около 0°. Я его нашелъ около $+ 0^{\omega},000011$, между 0° и 30°; *б*) онъ нѣсколько измѣнчивъ со временемъ, даже для предварительно прогрѣтыхъ проволокъ.

Въ графѣ $C_{рт}$ даны тѣ же «пониженія», перечисленныя на ртутный термометръ помноженіемъ на факторъ 0,00485. Этотъ факторъ выведенъ изъ сравненія моихъ наблюденій надъ замерзаніемъ растворовъ азотнокислаго свинца съ такими же наблюденіями [1]) Понсо, какъ будетъ указано ниже, и контролированъ другими наблюденіями (какъ будетъ указано въ приложеніи).

Данныя для хлористаго натрія являются «средними» величинами изъ довольно обширнаго ряда наблюденій; часть этихъ наблюденій была сдѣлана мной съ М. Л. Симоновымъ, а часть лично только мною, при чемъ было небольшое различіе въ условіяхъ, откуда и легкія колебанія въ результатахъ. Эти данныя хорошо

---

[1]) Recherches, стр. 52.

*

согласуются и съ наблюденіями, произведенными раньше мной и А. П. Ситниковымъ, о которыхъ было сообщено на Съѣздѣ Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей въ Кіевѣ (августъ 1898 г.).

Данныя наблюденій 1901 года нѣсколько улучшены еще тѣмъ, что я сталъ брать дистиллированную воду болѣе тщательнаго приготовленія и этимъ устранилъ рядъ небольшихъ остаточныхъ колебаній въ точкѣ замерзанія воды.

Растворъ [1]).	$C_{эл}$	$C_{рт}$	P	$\frac{C_{эл}}{P}$
$^1/_4$ NaCl	177,48	0°,8608	1,4720	120,2
$^1/_8$ NaCl	91,13	0°,4420	0,7502	121,5
$^1/_{16}$ NaCl	45,15	0°,2190	0,3737	120,6
$^1/_{32}$ NaCl	22,30	0°,1082	0,1850	120,9
$^1/_{64}$ NaCl	11,22	0°,0544	0,0926	121,3

Я не привожу въ таблицѣ измѣреній съ болѣе разбавленными растворами (хотя я ихъ и производилъ), потому что для нихъ является сомнительнымъ опредѣленіе концентраціи съ тою точностью, какая требуется для рѣшенія вопроса объ отступленіяхъ отъ константы (средней=121) $\frac{C}{P}$. «Пониженія» свободно измѣримы съ большой точностью еще для двухъ слѣдующихъ разбавленій: $^1/_{128}$ и $^1/_{256}$; но всякій, кто знакомъ съ практикой анализа, признаетъ шаткость опредѣленія крѣпости болѣе слабыхъ растворовъ, даже простымъ выпариваніемъ; въ этомъ случаѣ Рауль [2]) прерываетъ свою таблицу даже раньше: около $^1/_{32}$ (т. е. $^1/_{32}$ граммо-частицы въ одномъ литрѣ раствора), при чемъ онъ видитъ ясныя указанія на существованіе электролитической диссоціаціи при «пониженіяхъ» въ 0°,2 и 0°,1, получая «молекулярныя пониженія» въ 35,56 и 36,43 вмѣсто прежняго 34,3!

Мои наблюденія здѣсь хорошо согласуются съ результатами измѣреній Понсо [3]). Этого добросовѣстнаго и тщательно работавшаго наблюдателя Рауль упрекнулъ въ недостаткахъ его метода, а именно указалъ на неправильность пріема: останавливать совсѣмъ перемѣшиваніе раствора передъ окончательнымъ отсчетомъ температуры замерзанія. Но у меня вращеніе мѣшалки не останавливалось въ теченіе всего на-

---

[1]) Въ графѣ «растворъ» данъ лишь приблизительный его составъ, который точно обозначенъ въ графѣ P, въ граммахъ на 100 гр. раствора.

[2]) Ann. Chim. Phys. *1899*, Février 216.

[3]) Comptes Rendus 11 Février *1895*, 318; Recherches sur la congélation, *1896*, 45 и 46 (courbe *F*); Ann. Chim. Phys. *1897*, Janvier, 104—105.

блюденія, и тѣмъ не менѣе я получилъ тотъ же результатъ, какъ и Понсо. Мои измѣренія подтверждаютъ результатъ Понсо не только въ смыслѣ постоянства константы $\left(\frac{C}{P} = 121\right)$ для всѣхъ степеней разбавленія [1]), но и количественно, такъ какъ получается въ ртутныхъ единицахъ: $\frac{C_{эл}}{P} \times 0{,}00485 \times \times 58{,}5 = 34{,}33$, т. е. почти то же число, какъ у Рауля и Понсо при одинаковыхъ концентраціяхъ и до наступленія «диссоціаціонныхъ» явленій. Позволяю себѣ думать, что мы тутъ имѣемъ дѣло съ дѣйствіемъ недостатковъ въ методѣ наблюденія Рауля: неправильностью отсчета температуры на вращающемся ртутномъ термометрѣ и отсутствіемъ прямого анализа изслѣдуемаго раствора. Если вѣсъ (P) твердой соли въ растворѣ получается нѣсколько уменьшеннымъ, то, конечно, константа должна получиться нѣсколько преувеличенной.

2. Хлористый калій былъ мною изслѣдованъ, главнымъ образомъ, для сравненія съ результатами Рауля (1899), Понсо и Абегга [2]). Въ нижеслѣдующей таблицѣ я привожу данныя лишь до разбавленія $^1/_{32}$ частицы, такъ какъ дальнѣйшія разбавленія ничего новаго не даютъ: меня тутъ интересовало наступленіе рѣзкихъ явленій электролитической диссоціаціи въ растворахъ около 0,4 грамма на 100 граммовъ раствора, какъ указываетъ кривая у Рауля [3]). Въ моихъ измѣреніяхъ ничего подобнаго нѣтъ, константа $\frac{C}{P}$ не измѣняется.

Аббегъ доходилъ до разбавленія около $^1/_{200}$ частицы, но при этомъ сознается, что у него погрѣшность наблюденія заключается, главнымъ образомъ, въ опредѣленіи концентраціи [4]); дѣйствительно, все содержаніе соли въ растворѣ сводится въ его крайнемъ разбавленіи къ 0,0036 грамма на 100 граммовъ раствора, т. е. погрѣшность на 1 децимиллиграммъ даетъ ошибку около $2^0/_0$, при условіи выпаривать всѣ 100 граммовъ раствора. Аббегъ указываетъ, что лишь при разбавленіи около $^1/_{100}$ частицы наступаютъ явленія электролитической диссоціаціи, судя по явленіямъ электропроводности; но тогда измѣренія Рауля не относились бы вовсе къ дѣлу, такъ какъ онъ остановился на разбавленіяхъ $^1/_{69}$ и $^1/_{33}$ частицы; аномаліи же въ законѣ Вантъ-Гоффа наступаютъ уже при гораздо

[1]) Съ точностью до $0{,}8^0/_0$.

[2]) Wied. Ann. *1898*, 498.

[3]) Ann. Chim. Phys. *1899*, 218.

[4]) Loc. cit. стр. 497, примѣчаніе.

болѣе крѣпкихъ растворахъ, какъ покажутъ послѣдующія таблицы моихъ измѣреній, притомъ аномаліи весьма разнообразнаго характера.

Растворъ.	$C_{эл}$	$C_{рт}$	P	$\frac{C}{P}$
$^1/_4$ KCl	176,29	0,8550	1,8774	93,90
$^1/_8$ KCl	89,07	0,4320	0,9505	93,71
$^1/_{16}$ KCl	45,94	0,2228	0,4890	93,54
$^1/_{32}$ KCl	22,28	0,1081	0,23708	93,69

Какъ видно изъ таблицы, постоянная $\frac{C}{P}$, выраженная въ ртутныхъ единицахъ, держится около 34 (или 3,4 въ обозначеніи Абегга), что довольно хорошо согласуется съ результатами Понсо, при одинаковыхъ концентраціяхъ. Растворы хлористаго калія ведутъ себя сходно съ таковыми же хлористаго натрія.

3. Бромистый калій:

Растворъ.	$C_{эл}$	$C_{рт}$	P	$\frac{C}{P}$
$^1/_4$ KBr	175,43	0°,8508	2,9151	59,90[1])
$^1/_{32}$ KBr	22,65	0°,1099	0,3744	60,50
$^1/_{64}$ KBr	11,01	0°,0534	0,1869	58,90
$^1/_{128}$ KBr	5,45	0°,0264	0,09488	57,44

Переводя коэффиціентъ пониженія (т. е. величину $\frac{C}{P}$) на ртутную единицу и помножая на 119 (вѣсъ частицы), получимъ для того же ряда разбавленій: 34,57; 34,90; 34,0; 32,2, т. е. несомнѣнно убывающій рядъ величинъ, съ разбавленіемъ раствора. Замѣтимъ, что здѣсь отклоненіе доходитъ до 8%, слѣдовательно, далеко внѣ границъ того отклоненія (0,8%), которое можетъ быть признано предѣломъ точности наблюденій (см. хлористый натрій). Судя по ходу измѣненій величины $\frac{C}{P}$, пришлось бы заключить въ настоящемъ случаѣ о процессѣ ассоціаціи частицъ, идущемъ параллельно съ разбавленіемъ раствора, въ противность гипотетическому истолкованію Арреніуса объ электролитической диссоціаціи. Мои наблюденія хорошо согласуются съ данными Понсо, доходившаго впрочемъ лишь до болѣе крѣпкихъ растворовъ, чѣмъ я въ своихъ наблюденіяхъ.

4. Сѣрнокислый калій являетъ въ водныхъ своихъ растворахъ совсѣмъ иной характеръ и наиболѣе подходитъ къ типу «диссоціирующихъ» растворовъ, коэффиціентъ пониженія которыхъ быстро растетъ съ разбавленіемъ, какъ видно изъ слѣдующей та-

---

[1]) Число изъ таблицы, публикованной мной въ 1900 году (C. R. 26 novembre, *1900*), гдѣ пониженіе нѣсколько грѣшитъ изъ за недостаточно тщательно очищенной воды.

блицы моихъ результатовъ. Эта таблица даетъ результаты наблюденій лишь для трехъ разбавленій, но само явленіе настолько рѣзко, что этого числа измѣреній достаточно для вполнѣ опредѣленнаго вывода.

Растворъ.	$C_{эл}$	$C_{рт}$	P	$\frac{C}{P}$
$^1/_4$ K_2SO_4	210,27	1°,0198	4,4065	47,7
$^1/_{16}$ K_2SO_4	56,91	0°,2760	1,0842	52,5
$^1/_{64}$ K_2SO_4	16,45	0°,0808	0,2790	58,95

Здѣсь мы имѣемъ увеличеніе $\frac{C}{P}$ на 20% при ростѣ концентраціи въ 16 разъ, вмѣсто измѣненія этой величины только въ предѣлахъ погрѣшностей наблюденія, какъ для хлористыхъ соединеній натрія и калія.

5. Азотнокислый свинецъ.

Растворъ.	$C_{эл}$	$C_{рт}$	P	$\frac{C}{P}$
$^1/_4$ $Pb(NO_3)_2$	207,21	1°,0050	9,2713	22,34
$^1/_8$ $Pb(NO_3)_2$	113,63	0°,5511	4,6499	24,44
$^1/_{16}$ $Pb(NO_3)_2$	59,52	0°,2890	2,3122	25,74
$^1/_{32}$ $Pb(NO_3)_2$	30,85	0°,1496	1,1669	26,43
$^1/_{64}$ $Pb(NO_3)_2$	17,11	0°,0779	0,6001	28,51
$^1/_{128}$ $Pb(NO_3)_2$	8,94	0°,0434	0,2947	30,31

Изъ данныхъ этой таблицы вычисленъ коэффиціентъ, на который надо умножать пониженіе электрическаго термометра для перевода на ртутный термометръ. Для этой цѣли я перечислилъ данныя изъ таблицы Понсо [1]) на концентраціи моихъ наблюденій, пользуясь линейной зависимостью между пониженіями и крѣпостью соотвѣтственныхъ растворовъ. Умножая пониженіе $C_{эл}$ моей таблицы на 0,00485, получились величины $C_{рт}$, весьма близкія къ числамъ Понсо (для тѣхъ же концентрацій). Конечно, это сравненіе съ ртутными температурами можетъ служить лишь въ качествѣ указанія, а не для точной замѣны электрическихъ температуръ ртутными. Для этихъ сравненій мною выбранъ былъ растворъ азотнокислаго свинца потому, что уже въ изслѣдованіи Понсо проявилась линейность функціональной зависимости между крѣпостью раствора и пониженіемъ точки замерзанія воды: почти полная линейность функціи прямо указывала на возможность простого интерполированія пониженія, согласно найденной крѣпости растворовъ. Правильность такого пріема подтвердилась при перечисленіи, при помощи того же коэффиціента 0,00485, данныхъ моихъ растворовъ съ результатами

[1]) Recherches, стр. 52.

измѣреній Понсо, для всѣхъ случаевъ, гдѣ онъ пользовался своимъ собственнымъ методомъ наблюденія, а не способомъ Рюдорфа, (méthode usuelle, которымъ Понсо нашелъ пониженіе для сахара, уксусной и щавелевой кислотъ); въ этихъ случаяхъ получается хорошее согласіе между данными Понсо и моими.

Другой причиной выбора азотнокислаго свинца для изслѣдованія послужилъ большой вѣсъ его частицы (331): такое обстоятельство цѣнно для разбавленныхъ растворовъ. Въ самомъ дѣлѣ, до разбавленія $^1/_{128}$ наблюденія не вызываютъ никакихъ сомнѣній; но уже для $^1/_{256}$ сумма возможныхъ погрѣшностей набѣгаетъ настолько, что дѣлаетъ результаты менѣе достовѣрными [1]), почему я ихъ еще не рѣшился помѣстить въ таблицу.

Этотъ растворъ изслѣдованъ мною вмѣстѣ съ Н. Л. Симоновымъ.

6. Сѣрная кислота. Изслѣдованіе этого раствора было сдѣлано преимущественно для сравненія съ результатами Понсо [2]) въ области минимума сопротивленія, который наступаетъ около 2,5% содержанія сѣрной кислоты (H_2SO_4) въ растворѣ, т. е. далеко не въ томъ крѣпкомъ растворѣ (90% кислоты), гдѣ подобный минимумъ наблюдалъ еще Кольраушъ. Въ нижеслѣдующей таблицѣ я привожу среднія величины пониженія, выведенныя изъ двухъ рядовъ наблюденій [3]), при чемъ впрочемъ оба наблюденія для наименьшаго пониженія весьма близки между собой, а именно: 68,45 и 68,34.

Растворъ.	$C_{эл}$	$C_{рт}$	P	$\frac{C}{P}$
$^3/_8$ H_2SO_4	285,60	1°,3852	4,0764	70,0
$^1/_4$ H_2SO_4	195,62	0°,9488	2,8602	68,4
$^1/_8$ H_2SO_4	99,72	0°,4836	1,4151	70,5
$^1/_{16}$ H_2SO_4	51,66	0°,2526	0,7015	73,6

Средняя величина наименьшаго пониженія, т. е. $\frac{C}{P} = 68,4$, получается при составѣ раствора, содержащаго около 28 гр. въ литрѣ раствора, что соотвѣтствуетъ приблизительно полъ-эквиваленту въ литрѣ. Самый минимумъ точки замерзанія совершенно

[1]) При концентраціи $^1/_{256}$ я напр. нашелъ величину $\frac{C}{P}=28$, т. е. меньше предыдущей; но тутъ требуется еще болѣе подробное изслѣдованіе явленія, къ которому я еще надѣюсь вернуться.

[2]) Recherches, 50.

[3]) Произведенныхъ также при сотрудничествѣ М. Л. Симонова. Всѣ анализы дѣлались тщательнымъ титрованіемъ децинормальнымъ растворомъ KOH, а самая H_2SO_4 была анализирована вѣсомъ.

рѣзкій. У Понсо этотъ минимумъ наступаетъ въ растворѣ немного менѣе концентрированномъ (около $2^1/_4\%$ кислоты). Подобный минимумъ былъ наблюденъ Арреніусомъ и Пикерингомъ для растворовъ $BaCl_2$ и $CaCl_2$. Это явленіе заслуживаетъ болѣе подробнаго изученія.

7. Сахаръ. Растворы этого тѣла изслѣдованы мной до разбавленій такихъ же, какъ у Рауля. Различіе моихъ результатовъ отъ раулевскихъ можетъ происходить отъ способа приготовленія сахара и отъ методовъ анализа. Рауль бралъ такъ называемый Sucre candi blanc, толокъ его въ ступкѣ, отвѣшивалъ и растворялъ въ водѣ передъ самымъ опытомъ, дѣлая затѣмъ свою эмпирическую поправку на «переохлажденіе». Отсюда источники погрѣшности: при толченіи сахаръ отчасти инвертируется, а поправка на переохлажденіе несомнѣнно уступаетъ прямому анализу замороженнаго раствора. Сахаръ моихъ измѣреній 1901 г. (произведенныхъ совмѣстно съ А. П. Ситниковымъ) былъ приготовленъ такъ [1]): 60—70 процентный растворъ рафинада въ водѣ осаждается при постоянномъ помѣшиваніи абсолютнымъ спиртомъ; жидкость сливается декантаціей, мелкіе кристаллы сахара промываются спиртомъ, который также сливается; сахаръ переводится на тщательно сложенный фильтръ и спиртъ по возможности весь отсасывается насосомъ, затѣмъ сахаръ тонкимъ слоемъ высушивается при 30°—40°; наконецъ анализируется поляриметромъ. Изъ этого сахара были мной приготовлены растворы. По извлеченіи 100 куб. сантиметровъ изъ замороженной жидкости, мы въ нее впускали «слѣдъ» хлороформа, для предупрежденія инверсіи при стояніи раствора и перевозкѣ въ Харьковъ, гдѣ содержаніе сахара было опредѣлено А. П. Ситниковымъ на большомъ поляриметрѣ Ландольта. Дистиллированная вода съ такимъ же «слѣдомъ» хлороформа была поляризована отдѣльно и ея вращеніе принято въ разсчетъ.

Измѣренія такихъ же растворовъ въ 1900 г., сдѣланныя по моей просьбѣ профессоромъ И. А. Красускимъ [2]), дали немного иной результатъ, благодаря непринятію мной тогда предосторожности прибавки хлороформа къ вычерпанному изъ аппарата раствору: сахара получалось слишкомъ мало, отсюда константа была нѣсколько больше (12,2) и возростала съ разбавленіемъ. Измѣренія 1901 г. дали полное постоянство величины $\frac{C}{P}$ при разбавленіи.

---

[1]) По предписанію Frühling und Schulz, Anleitung zur Untersuchung für die Zucker Industrie и т. д., стр. 390.

[2]) 26 ноября *1900* г.

Растворъ	$C_{эл}$	$C_{рт}$	P	$\frac{C}{P}$
$^1/_8$ сахара . .	50,77	0°,2462	4,302	11,8
$^1/_{16}$ » . .	24,36	0°,1182	2,081	11,7
$^1/_{32}$ » . .	11,88	0°,0576	0,998	11,9

Какъ я уже замѣтилъ, мои результаты тутъ нѣсколько отличаются отъ Понсо; иначе и быть не могло, благодаря различію методовъ наблюденія пониженій (методъ Рюдорфа у Понсо, méthode usuelle) и введенной имъ эмпирической поправкѣ на переохлажденіе («j'ai corrigé la concentration d'après le degré de surfusion», Recherches, стр. 52). Въ моихъ измѣреніяхъ можно считать величину $\frac{C}{P}$ вполнѣ неизмѣнной въ этихъ предѣлахъ разбавленія растворовъ.

Выводы и заключенія.

Обозрѣвая результаты вышеприведенныхъ измѣреній, я прежде всего позволю себѣ выдѣлить изъ нихъ два самыхъ существенныхъ, а именно:

1) методъ измѣренія температуръ электрическимъ термометромъ является наиболѣе чувствительнымъ, точнымъ и надежнымъ, когда приходится изслѣдовать пониженіе точки замерзанія растворовъ, и

2) величина «коэффиціента пониженія» $\left(\frac{C}{P}\right)$, а слѣдовательно и величина «молекулярнаго пониженія» $\left(\frac{C}{P}, M\right)$, не зависитъ во всѣхъ водныхъ растворахъ одинаковымъ образомъ отъ степени разбавленія: законы измѣненія этой величины съ разбавленіемъ не даютъ основанія видѣть въ нихъ проявленіе прямой аналогіи съ ходомъ процесса диссоціаціи, какъ того требуетъ гипотеза Арреніуса.

Эти оба утвержденія требуютъ затѣмъ болѣе подробныхъ разъясненій.

Единственные изслѣдователи, которые изучали пониженіе точки замерзанія методомъ электрическимъ — Бателли и Стефанини [1]), нашли тотъ же результатъ, какъ и я въ настоящей работѣ, для того единственнаго раствора (сахара), который они изучили этимъ способомъ [2]): константа $\frac{C}{P}$. M у нихъ не измѣнялась съ разбавленіемъ [3]), примѣняя къ наблюденію всѣ поправки, необходимыя по

---

[1]) Ann. Chim. Phys., mai *1900*.

[2]) loc. cit., стр. 118.

[3]) Они доходили до депрессій въ $^2/_{1000}$°, т. е. около $^1/_{1000}$ частицы въ 1 литрѣ раствора.

ихъ мнѣнію въ подобномъ случаѣ. Такое совпаденіе результатовъ говоритъ и въ пользу метода и не говоритъ въ пользу необходимости приложенія этихъ поправокъ на практикѣ измѣреній, поправокъ и ненужныхъ принципіально, какъ я уже указалъ въ настоящей статьѣ.

Выгоды моего способа измѣренія температуръ, способа, который я, по крайней мѣрѣ, первый (1898 г. Кіевъ) примѣнилъ къ изученію этого явленія «пониженія» точки замерзанія въ разбавленныхъ водныхъ растворахъ, заключаются въ томъ, что онъ даетъ уже въ настоящей своей формѣ возможность наблюдать температуру съ точностью до полъ-тысячной градуса Цельзія, во всякомъ случаѣ, прямымъ отсчетомъ, т. е. безъ всякой оцѣнки «на глазъ» (par estimation); и, во-вторыхъ, еще въ томъ, что его легко усилить въ сторону чувствительности: стоитъ только натянуть въ «уравнителѣ» болѣе толстую проволоку изъ того же сплава платина — серебро.

Всѣ результаты своихъ измѣреній я отнесъ къ «пониженіямъ», а не къ абсолютнымъ температурамъ замерзанія не безъ основанія. Съ одной стороны самыя абсолютныя измѣренія температуры пирометромъ Каллендера и Гриффитса, пользуясь опредѣленіемъ сопротивленій пирометра въ трехъ точкахъ (при 0°, 100° и 444°) и нахожденіемъ отсюда константы параболическаго уравненія, еще недостоточно выработаны для тѣхъ цѣлей, какія преслѣдовала настоящая работа, а, во-вторыхъ, поправки на измѣненія температуры «третьяго плеча» витстонова моста и проволоки уравнителя требуютъ также болѣе полной выработки[1]) (несмотря на свои весьма малыя величины). Наконецъ, есть еще другія поправки, которыя выпадаютъ при такихъ «относительныхъ» измѣреніяхъ, какія даны въ настоящемъ изслѣдованіи и которыхъ нельзя избѣжать при абсолютныхъ измѣреніяхъ температуръ. Я надѣюсь еще вернуться (въ другой разъ) къ этому интересному вопросу, съ которымъ связана существенная возможность прогресса въ термометріи.

Что же касается второго пункта моихъ выводовъ и заключеній изъ настоящаго изслѣдованія, т. е. вопроса о ходѣ измѣненія мо-

---

[1]) Въ работѣ Шаппюи и Гаркера 1900 г. (т. XII записокъ международнаго бюро Мѣръ и Вѣсовъ) говорится о «систематическихъ отклоненіяхъ въ $^1/_{100}{}^\circ$ въ промежуткѣ между —23° и +100°». Въ новомъ приборѣ, который строятъ для международнаго бюро, Шаппюи надѣется достигнуть точности въ $^1/_{1000}{}^\circ$ при абсолютныхъ опредѣленіяхъ температуры (какъ мнѣ говорилъ П. Шаппюи въ 1900 г.).

лекулярныхъ пониженій точекъ замерзанія съ разбавленіемъ водныхъ растворовъ, то я тутъ могу вполнѣ подтвердить результаты, которые получилъ Понсо, пользовавшійся совсѣмъ другимъ методомъ наблюденій и ртутнымъ термометромъ, тщательно имъ изученнымъ. Наши результаты согласны въ главныхъ чертахъ, т. е., по крайней мѣрѣ, въ смыслѣ измѣненія пониженій съ разбавленіемъ, и большей частью также въ величинѣ самыхъ измѣненій. Рауль упрекнулъ Понсо за остановку перемѣшиванія замороженнаго раствора передъ отсчетомъ температуры замерзанія: принципіально Рауль былъ, понятно, совершенно правъ, но изъ моихъ наблюденій видно, что фактически эта остановка мѣшалки не портила результата наблюденія, такъ какъ у меня не было никакой остановки перемѣшиванія до конца измѣренія. Бателли указывалъ на неправильность пріема у Понсо—двигать мѣшалку вертикально, отчего сама мѣшалка можетъ вносить нагрѣвъ или охлажденіе въ изслѣдуемую жидкость; но и тутъ мои наблюденія подтвердили взглядъ Понсо на незначительное вліяніе такого условія (у меня, при вращательномъ мѣшаніи, мѣшалка все время погружена въ жидкость).

Я вполнѣ сознаю всѣ недостатки и несовершенства моего метода, хотя и считаю ихъ не имѣющими существеннаго вліянія на главные выводы изъ приведенныхъ мной наблюденій.

Я описалъ самый методъ нѣсколько подробно въ твердой увѣренности, что онъ можетъ оказать услуги въ дѣлѣ кріоскопіи и для разъясненія ряда недоразумѣній въ вопросахъ теоретической химіи. Надѣюсь еще и самъ имъ воспользоваться и буду считать себя вполнѣ вознагражденнымъ за трудъ, потраченный при выработкѣ метода, если настоящимъ описаніемъ облегчу другимъ изслѣдователямъ работу установки и пользованія электрическимъ термометромъ при опредѣленіи пониженія точки замерзанія въ растворахъ.

Самымъ существеннымъ приложеніемъ метода въ настоящей статьѣ я считаю установку того вывода, что закономѣрности въ явленіяхъ пониженія точки замерзанія растворовъ не согласуются съ толкованіемъ, какое имъ далъ Арреніусъ такъ называемой «теоріей электролитической диссоціаціи».

Гипотеза Арреніуса несомнѣнно сослужила свою службу, но самыя явленія, для обобщенія и объясненія которыхъ она придумана, необходимо теперь сгруппировать изученіемъ ихъ термодинамическихъ соотношеній. Указанія для такой работы имѣются уже въ достаточной мѣрѣ и съ разныхъ сторонъ.

Приложенія.

1. **Калиброваніе проволоки по способу Струаля и Баруса.** Хотя этотъ способъ и описанъ въ русской литературѣ, я считаю удобнымъ указать здѣсь на способъ разсужденія при рѣшеніи нѣкоторыхъ задачъ, относящихся къ его примѣненію и встрѣчающихся въ практикѣ. Самый способъ вполнѣ аналогиченъ калиброванію ртутнаго термометра оторваннымъ столбикомъ ртути. Для производства калибровки составляютъ витстоновъ мостъ изъ калибруемой проволоки и нѣсколькихъ отрѣзковъ нейзильберовой или манганиновой проволоки, расположенныхъ одинъ за другимъ и соединенныхъ ртутными контактами (запаянными съ одного конца стеклянными трубочками, налитыми ртутью и вставленными полукругомъ въ толстую параффиновую пластину). Сумма сопротивленій отрѣзковъ равна сопротивленію калибруемой проволоки (въ моемъ приборѣ = 0,218 ома). Всѣ отрѣзки должны быть приблизительно равны между собой и каждый такого сопротивленія, величиной котораго желательно калибровать. Калибровку производятъ такимъ образомъ: проволоку, ведущую къ гальванометру, ставятъ въ контактъ N_1 и находятъ балансъ на проволокѣ уравнителя AB въ мѣстѣ M_1; затѣмъ переносятъ конецъ гальванометрическаго провода въ контактъ N_2 и находятъ для новаго баланса мѣсто M'_1; затѣмъ перемѣщаютъ отрѣзки I и II одинъ на мѣсто другого и находятъ новый балансъ въ мѣстѣ M_2; переносятъ гальванометрическую проволоку въ контактъ N_3 и находятъ слѣдующее мѣсто баланса въ мѣстѣ M'_2; переставляютъ дальше отрѣзокъ I на мѣсто отрѣзка III, а III на мѣсто отрѣзка I, находятъ мѣста баланса въ M_3 и M'_3, для контактовъ N_3 и N_4 и т. д., пока измѣрительный отрѣзокъ I не дойдетъ до послѣдняго изъ калибруемыхъ мѣстъ проволоки; такимъ образомъ на проволокѣ AB отложены отрѣзки M_1 M_1', M_2M_2', M_3M_3' и т. д., сопротивленія которыхъ равны между собой и также всѣ равны сопротивленію отрѣзка I, ихъ измѣрявшаго.

Слѣдуетъ замѣтить, что мѣсто M_2 не совпадаетъ съ мѣстомъ M_1' такъ какъ благодаря перестановкѣ отрѣзковъ I и II плечи моста AN_2 и N_2B нѣсколько измѣняются (отрѣзки I и II не вполнѣ равнаго сопротивленія) и слѣд. плечи AM_1' и AM_2 не равны (на рисункѣ 3, стр. 346, различіе, для ясности, преувеличено).

На практикѣ калиброванія я пропускалъ токъ въ одинъ или два сантиампера; затѣмъ бралъ для каждаго мѣста платиново-се-

---

[1]) Strouhal und Barus, Wied. Ann. 10, стр. 326, *1880*.

ребряной проволоки уравнителя два отчета баланса: при положительномъ и отрицательномъ направленіи тока; среднее изъ двухъ отчетовъ было принято за соотвѣтственное мѣсто *M*. Приведу при-

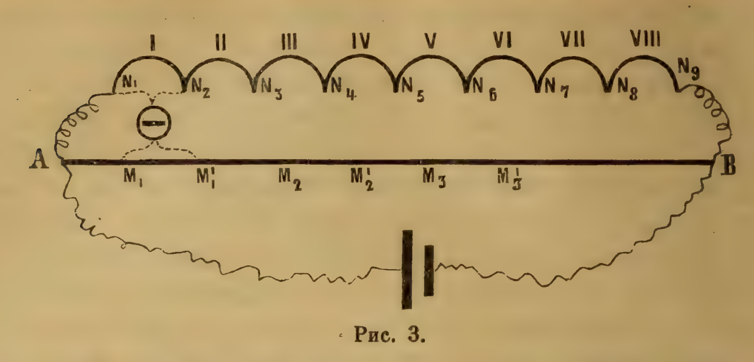


Рис. 3.

мѣръ одной такой калибровки, между 94-мъ и 190-мъ дѣленіемъ шкалы, при чемъ отрѣзокъ, служившій единицей калиброванія, соотвѣтствовалъ около 11,83 миллиметровъ платиново-серебряной проволоки.

+ 94,49	94,29	11,85 (I)	+ 151,49	151,00	11,80 (VI)
— 94,09			— 150,52		
— 105,85	106,14		— 162,16	162,80	
+ 106,43			+ 163,43		
+ 105,24	105,00	11,89 (II)	+ 164,46	163,97	11,81 (VII)
— 104,76			— 163.47		
— 116,49	116,89		— 175,25	175,78	
+ 117,29			+ 176,31		
+ 117,02	116,64	11,84 (III)	+ 177,75	177,27	11,78 (VIII)
— 116,25			— 176,78		
— 128,00	128,48		— 188,60	189,05	
+ 128,97			+ 189,49		
+ 127,40	127,90	11,82 (IV)	+ 190,72	190,29	11,82 (IX)
— 128,40			— 189,85		
— 139,14	139,72		— 201,60	202,11	
+ 140,30			+ 202,61		
+ 139,20	138,77	11,84 (V)			
— 138,33					
— 150,00	150,61				
+ 151,11					

Словомъ, послѣдовательные участки платиново-серебряной проволоки, имѣвшіе всѣ одно и то же сопротивленіе (отрѣзка I), имѣли длиноты, въ миллиметрахъ: 11,85—11,89—11,84—11,82—11,84—

11,80—11,81—11,78—11,82, при чемъ я привелъ еще длину девятаго участка, внѣ длины на рисункѣ. Наибольшее изъ приведенныхъ различій = 0,11 миллиметра, или погрѣшность въ $\frac{0,11}{107,82}$ = = 0,001 на длинѣ одного миллиметра, т. е. въ полътысячную одного градуса на протяженіи 100 миллиметровъ. Все это, конечно, въ предположеніи, что погрѣшности распредѣлены равномѣрно въ въ сторону избытка какъ и въ сторону убыли. Отсюда становится понятнымъ, почему я не даю въ своихъ измѣреніяхъ поправки на калибровку, которая можетъ вліять на большія пониженія точки замерзанія, но не имѣетъ существеннаго значенія для заключеній о ходѣ пониженій при большихъ разбавленіяхъ. Я привелъ весь полный примѣръ въ виду необходимости изучать всякій разъ характеръ данной проволоки. Такая задача весьма не сложна и можетъ быть разрѣшена повторно, для полученія увѣренности въ неизмѣнности проволоки въ теченіе ряда измѣреній.

При устройствѣ калибровальнаго прибора встрѣчается еще одна практическая задача, о которой слѣдуетъ упомянуть. Дѣло въ томъ, что длина и сопротивленіе калибруемой проволоки даны, дана и длина отрѣзка калибруемой проволоки, которую желательно изслѣдовать въ разныхъ мѣстахъ длины проволоки, такъ что приходится рѣшать вопросъ о размѣрахъ отрѣзка, которымъ калибруется и о числѣ отрѣзковъ, изъ которыхъ составляются два плеча моста, слагающіяся изъ подобныхъ передвижныхъ отрѣзковъ и добавочныхъ соединительныхъ проволокъ къ концамъ A и B калибруемой платиново-серебряной проволоки. Изъ разсмотрѣнныхъ *двухъ* балансовъ такого сборнаго моста легко вывести уравненіе:

$$M_1M_1' = \frac{n+m}{p+q}.\,\mathrm{I}$$

гдѣ M_1M_1' есть сопротивленіе изучаемаго минимальнаго отрѣзка проволоки (въ приведенномъ примѣрѣ = 11,83 миллиметровъ длины въ среднемъ); $n+m$=сопротивленію двухъ плечей моста на калибруемой проволокѣ, т. е. суммѣ отрѣзковъ проволоки для каждаго баланса (у насъ =0,218 ома, сопротивленію всей длины проволоки уравнителя); $p+q$=суммѣ сопротивленій всѣхъ передвижныхъ отрѣзковъ, I, II.... VIII, плюсъ сопротивленія проволокъ AN_1 и N_9B рисунка; наконецъ I = сопротивленію того отрѣзка, которымъ производится калиброваніе. Напр. въ одномъ случаѣ у меня было: $p+q = 1,53$ ома, $\mathrm{I} = 0,041$ ома; а при $n+m = 0,218$ ома, получается $M_1M_1' = \frac{0218}{1,53}.\,0,041 = 0,0058$ ома, т. е. именно со-

противленіе такого куска проволоки уравнителя, постоянство или непостоянство котораго въ разныхъ мѣстахъ проволоки требовалось узнать. Отсюда видно, какъ всегда можно подобрать величины I и $p + q$ для осуществленія желаемой цѣли.

2. Выравниваніе плечей моста при электрическомъ термометрѣ. А. П. Ситниковъ и я производили эту операцію лично, не желая полагаться на чужую работу въ этомъ существенномъ опредѣленіи. Весь разсчетъ измѣренія велся въ предположеніи полнаго равенства перваго и втораго плечей нашего витстонова моста (окончательнаго прибора). Въ нашей брошюрѣ «Объ измѣреніи температуръ электрическимъ термометромъ» (Харьковъ, 1897 года) мы указали, что выравнивали эти плечи до различія, не превышающаго 0,0001 ома между ними; оказалось, что большей точности не требовалось при измѣреніяхъ до одной десятитысячной доли одного градуса. Такое выравниваніе плечей мы производили на томъ же уравнителѣ, какъ и самыя измѣренія температуръ, но съ особымъ мостомъ, конструкціи подобной окончательному, но въ которомъ обѣ выравниваемыя катушки были помѣщены третьемъ плечомъ, причемъ могли вводится таковымъ поочередно, простымъ перекидываніемъ полевскаго коммутатора безъ всякихъ измѣненій въ порядкѣ соединенія частей, кромѣ двухъ ртутныхъ контактовъ. Обѣ выравниваемыя катушки (системы Бурсталля) могли выниматься изъ масла для перемѣщенія соединяющей ихъ короткой прямой проволоки (изъ Pt-Ag), защемленной въ кусочкѣ толстой мѣдной проволоки, которая потомъ должна была служить началомъ отвода къ гальванометру, въ мѣстѣ схожденія перваго и втораго плечей окончательнаго моста. Слѣдовательно, при выравниваніи плечей, третье плечо придварительнаго моста состояло какъ бы изъ двойной вѣтви, соединительная проволочка которыхъ могла перемѣщаться до тѣхъ поръ, въ мѣстѣ зажима, пока сопротивленіе двухъ катушекъ становилось достаточно одинаковымъ; тогда проволочка запаивалась наглухо въ мѣстѣ зажима и такая пара катушекъ, припаянныхъ къ отводу, помѣщалась первымъ и вторымъ плечами въ окончательный витстоновъ мостъ. Безъ погруженія въ масло во время самого выравниванія сопротивленій катушекъ не удается получить достаточнаго равенства, благодаря колебаніямъ температуры и непостоянству сопротивленій. Я остановился на подробностяхъ этой операціи въ виду ея важности для успѣха измѣреній: дѣло весьма не сложное, но требующее нѣкотораго терпѣнія и соблюденія указанныхъ предосторожностей; но слѣдуетъ его дѣлать самому для полной увѣренности въ результатахъ измѣреній.

3. **Сравненіе моихъ измѣреній съ наблюденіями Понсо** [1]). Я разъяснилъ въ текстѣ причину, по которой я выбралъ растворъ азотнокислаго свинца для такого сравненія; теперь приведу самыя числовыя данныя. При поверхностномъ сравненіи точекъ замерзанія растворовъ, выраженныхъ электрическимъ и ртутнымъ термометромъ, видно, что пониженіе точки замерзанія на 1 миллиметръ шкалы уравнителя соотвѣтствуетъ пониженію ртутнаго термометра на пять тысячныхъ одного градуса Цельзія. Иными словами: помножая число миллиметровъ, на которое данный растворъ замерзаетъ ниже дистиллированной воды, на 0,005—получимъ точку замерзанія этого раствора, выраженную въ градусахъ Цельзія. Наоборотъ, зная «пониженія» въ градусахъ Цельзія на тщательно изслѣдованномъ ртутномъ термометрѣ (каковъ въ самомъ дѣлѣ былъ термометръ у Понсо) и пониженія электрическаго при тѣхъ же концентраціяхъ растворовъ, можно вычислить тотъ переводный множитель, которымъ необходимо пользоваться для перехода отъ ртутныхъ къ «платиновымъ» температурамъ. Но данныя у Понсо не отнесены къ тѣмъ же самымъ концентраціямъ, какъ и мои наблюденія надъ растворами азотнокислаго свинца. Слѣдовательно, прежде всего требовалось перечисленіе данныхъ Понсо къ тѣмъ крѣпостямъ растворовъ, которыя наблюдались мною; самое перечисленіе простой интерполяціонной формулой было возможно въ данномъ случаѣ лишь потому, что зависимость между пониженіемъ точки замерзанія и крѣпостью растворовъ азотнокислаго свинца выражается прямой линіей (см. Понсо, стр. 110). Для моихъ растворовъ крѣпости 9,2713—4,6499—2,3122, я вычисляю такимъ образомъ пониженія въ градусахъ термометра Понсо: 1°,007—0°,550—0°,288. Какой же переводный множитель дадутъ наблюденныя мной пониженія, для проволоки моего уравнителя, выходя изъ этихъ трехъ «ртутныхъ» пониженій Понсо? Получаются три близкія величины этого множителя:

При пониженіи	1°,007 получимъ множитель	= 0,00486
	0°,550	= 0,00484
	0°,288	= 0,00485

т. е. въ среднемъ получимъ множитель 0,00485 вмѣсто предположеннаго сначала 0,00500. Пользуясь этимъ среднимъ переводнымъ множителемъ, получимъ для наблюденныхъ мной (электрическимъ

[1]) Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues, Annales de Chimie et de Physique, janvier *1897*, 109.

термометромъ) пониженій для всей моей таблицы слѣдующія числа, которыя я сопоставляю съ числами Понсо:

Получено мной :	1°,005 —	Наблюдено Понсо :	1°,007
:	0°,551 —	:	0°,550
:	0°,289 —	:	0°,288
:	0°,160 —	:	0°,165
:	0°,083 —	:	0°,084
:	0°,043 —	:	0°,040

Совпаденіе между двумя порядками чиселъ весьма удовлетворительное, если принять во вниманіе различіе методовъ наблюденія, матеріаловъ и наконецъ, вычисленіе одного ряда интерполированіемъ.

ОПЕЧАТКА.

Во второмъ выпускѣ, стр. 153 и въ таблицахъ I, II и III вмѣсто П. К. Хрущовъ слѣдуетъ П. Д. Хрущовъ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской академіи.

О дѣйствіи натріймалоноваго эфира на дибромиды $C_nH_{2n}Br_2$.

В. Н. Ипатьева.

(*Статья третья* [1]).

Въ предыдущихъ изслѣдованіяхъ было показано, какъ различно протекаетъ реакція натріймалоноваго эфира съ дибромидами различнаго строенія. Такъ всѣ бромистые гемъ-двузамѣщенные триметилены, содержащіе въ своихъ частицахъ атомъ брома при третичномъ углеродномъ атомѣ, неспособны были образовать съ малоновымъ эфиромъ замкнутыхъ тетраметиленовыхъ кислотъ, а давали непредѣльныя кислоты, гемъ-двузамѣщенныя аллилмалоновыя кислоты:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CBr - CH_2 - CH_2Br + 2\,CHNa\!\!<\!\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C = CH - CH_2CH\!\!<\!\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2NaBr + CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Съ бромистымъ триметилэтиленомъ натріймалоновый эфиръ реагируетъ такимъ образомъ, что получается углеводородъ триметилэтиленъ, а двѣ частицы натріймалоноваго эфира образуютъ ацетилентетракарбоновый эфиръ.

Представлялось интереснымъ выяснить, какъ будутъ относиться къ натріймалоновому эфиру дибромиды иного строенія, имѣющіе атомы брома, помѣщенные у различныхъ комплексовъ:

$$\begin{matrix}C\\ \|\\ CH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH\\ \|\\ CH_2\end{matrix}$$

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 391 и 31, 349.

а также для бромистыхъ однозамѣщенныхъ триметиленовъ $R—CHBr—CH_2—CH_2Br$ и для гемъ-β-двузамѣщенныхъ триметиленовъ $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix}$.

Въ настоящей работѣ изучена реакція натріймалоноваго эфира на всѣ вышеуказанные дибромиды. Только относительно дибромида послѣдняго типа слѣдуетъ замѣтить, что онъ относится совершенно иначе къ этому реактиву, чѣмъ всѣ остальныя. Реакція натріймалоноваго эфира была продѣлана съ бромистымъ гемъ-β-диметилтриметиленомъ $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix}$ и опытъ показалъ, что для выдѣленія бромистаго калія необходимо нагрѣваніе въ теченіе 100 часовъ, между тѣмъ какъ для другихъ бромюровъ требуется 2—3 часа; изъ продуктовъ реакціи удалось выдѣлить кристаллическій продуктъ съ т. пл. 105°—105,5°, растворяющійся въ щелочи и выдѣляющійся при разбавленіи кислотами; обезцвѣчиваетъ марганцовокаліевую соль послѣ минутнаго стоянія; при дѣйствіи брома получается вещество съ т. пл. 127°—128°. Органическій анализъ вещества приводитъ къ формулѣ $C_7H_8O_4$.

1) 0,1902 гр. вещества дали 0,3743 гр. CO_2 и 0,0948 гр. H_2O.
2) 0,1658 гр. вещества дали 0,3240 » » » 0,0787 гр. H_2O.
Откуда найдено C 53,62% 53,32% H_2 5,53 и 5,28%
Вычисляется для $C_7H_8O_4$ C 53,84% » H_2 5,13% »

До сихъ поръ не удалось установить строеніе полученнаго вещества, но произведенный опытъ съ несомнѣнностью указываетъ на то, что та трудность, съ которой этотъ бромюръ вступаетъ въ реакцію съ натріймалоновымъ эфиромъ, и иные продукты реакціи обусловливаются отсутствіемъ водородныхъ атомовъ у углерода, который находится по сосѣдству съ углями, имѣющими при себѣ атомы брома.

Очень можетъ быть, что детальное изслѣдованіе реакціи съ такими дибромидами послужитъ къ выясненію механизма реакціи натріймалоноваго эфира со всѣми вообще бромюрами.

Дѣйствіе натріймалоноваго эфира на бромистый изопропиленъ.

Реакція натріймалоноваго эфира на бромистый изопропиленъ велась въ условіяхъ, описанныхъ ранѣе: 146 гр. мет. натрія растворено въ 164 гр. абсолютнаго спирта и къ нимъ прибавлено 97 гр.

малоноваго эфира и 71 гр. бромюра. Содержимое колбы нагрѣто въ теченіе 2 часовъ; реакція нейтральная и не замѣчено были выдѣленія углеводорода.

При отгонкѣ спирта перегнался непредѣльный бромюръ въ въ количествѣ 22 гр., который по своимъ свойствамъ и анализу оказался оброменнымъ изопропиленомъ

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH = CHBr.$$

Обычнымъ путемъ былъ выдѣленъ сложный эфиръ съ т. кип. 122° — 132° при 18 мм. давленія, $C_{12}H_{20}O_4$, который послѣ омыленія ѣдкимъ кали далъ непредѣльную кислоту. Анализъ ея приводитъ къ формулѣ $C_8H_{12}O_4$.

0,1905 гр. кислоты дали 0,3873 гр. CO_2 и 0,1256 гр. H_2O			
Отсюда найдено	C 55,49%	H 7,32%	—
Вычислено для $C_8H_{12}O_4$	C 55,81%	H 6,97%	—

Кислота растворима въ водѣ, бензолѣ, эфирѣ и хлороформѣ, изъ послѣдняго хорошо кристаллизуется съ т. пл. 76° — 78°. Она не окисляется марганцовокаліевой солью, не соединяется прямо съ бромомъ и потому не содержитъ двойной этиленовой связи. На основаніи всѣхъ признаковъ она имѣетъ замкнутое строеніе и должна быть изопропилтриметилендикарбоновой кислотой, происшедшей согласно уравненію:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CHBr - CH_2Br + CNa_2 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - \underset{\overset{\diagdown}{\quad}}{CH} \quad \begin{matrix} \\ CH_2 - C \end{matrix} < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

При нагрѣваніи за точку плавленія она теряетъ углекислоту и превращается въ изопропилтриметиленкарбоновую кислоту.

Изъ солей изопропилтриметилендикарбоновой кислоты были получены каліевая, кальціевая и серебряная соли. Серебряная соль замѣтно растворялась въ водѣ и анализъ ея далъ слѣдующіе результаты:

0,2210 гр. соли дали 0,1220 гр. серебра, что составляетъ 55,21% а теорія для $C_8H_{10}Ag_2O_4$ требуетъ 55.95%.

Изъ другихъ продуктовъ реакціи можно указать только на слѣды ацетилентетракарбоноваго эфира.

*

Дѣйствіе натріймалоноваго эфира на бромистые псевдобутиленъ и изобутиленъ было изучено С. Борделіусомъ, обучающимся въ артиллерійской академіи.

Условія реакціи съ бромистымъ псевдобутиленомъ съ т. к. 157°—158° были такія же, какъ описано выше. 15,5 гр. металлическаго натрія были растворены въ 170 гр. спирта и къ нимъ прибавлено 10,7 гр. малоноваго эфира и 78 гр. бромюра.

Послѣ 2 — 3 часового нагрѣванія, во время котораго не замѣчалось выдѣленія газа, реакція оказалась нейтральной; спиртъ былъ отогнанъ на водяной банѣ и съ нимъ перешелъ непредѣльный бромюръ, въ количествѣ 38 граммовъ. Промытый высушенный бромюръ кипѣлъ при 89° — 94° и анализъ его далъ слѣдующіе результаты:

1) 0,6719 гр. вещества имѣли 0,3955 гр. Br, что составляетъ въ %—58,86%.
2) 0,6560 вещества имѣли 0,3874 гр. брома, что составляетъ въ % 59,05% а теорія для C_4H_7Br требуетъ — 59,25%.

Удѣльный вѣсъ при 0° 1,346,

Эти данныя съ несомнѣнностью устанавливаютъ, что полученный непредѣльный бромюръ есть бромбутиленъ $CH_3—CH=CBr—CH_3$. Изъ другихъ продуктовъ реакціи выдѣленъ обычнымъ путемъ ацетилентетракарбоновый эфиръ въ очень небольшомъ количествѣ, около 3 грам.

Произведенный опытъ показываетъ, что дибромидъ, у котораго атомы брома находятся у комплекса $CH = CH$, не образуетъ съ натріймалоновымъ эфиромъ триметиленоваго кольца, а главнѣйшимъ продуктомъ реакціи является непредѣльный бромюръ и слѣдовательно вся реакція сводится къ отнятію частицъ бромистаго водорода отъ взятаго дибромида; реакція натріймалоноваго эфира съ непредѣльнымъ бромюромъ не идетъ далѣе потому, что бромъ, стоящій у двойной связи, отличается своей малой подвижностью.

Въ подобномъ же направленіи протекаетъ реакція натріймалоноваго эфира и на бромистый изобутиленъ; разница будетъ заключаться въ томъ, что въ этомъ бромюрѣ атомы брома находятся у комплекса $C = CH_2$, въ которомъ имѣется третичный уголь, а это обстоятельство можетъ способствовать отнятію обоихъ атомовъ брома подъ вліяніемъ натріймалоноваго эфира, какъ это мы имѣли уже при бромистомъ триметилэтиленѣ, и тогда долженъ будетъ образоваться этиленовый углеводородъ—изобутиленъ и попутно съ нимъ ацетилентетракарбоновый эфиръ.

Въ реакцію было взято 75 гр. бромистаго изобутилена. Получено послѣ реакціи: газа, изобутилена, около 3,5 литровъ (давалъ кри-

сталлическій продуктъ отъ дѣйствія NOCl); непредѣльнаго бромюра 38 грам., и кромѣ того 15 грам. ацетилентетракарбоноваго эфира.

Непредѣльный бромюръ кипѣлъ при 90° — 92° и оказался по своимъ свойствамъ бромоизобутиленомъ $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! C = CHBr$.

Удѣльный вѣсъ при 0° 1,460.

0,5027 гр. бромюра имѣли 0,2961 гр. брома, что составляетъ въ % 58,90%, а теорія для C_4H_7Br требуетъ 59,25%

Данныя показываютъ, что главнымъ продуктомъ и здѣсь является непредѣльный бромюръ, происшедшій вслѣдствіе отнятія отъ дибромида частицы бромистаго водорода, но кромѣ того получается и изобутиленъ вслѣдствіе отнятія обоихъ атомовъ брома.

Дѣйствіе натріймалоноваго эфира на бромистый метилтриметиленъ. Эта реакція была изучена В. Микеладзе, обучающимся въ артиллерійской академіи.

Исходный бромистый метилтриметиленъ готовился согласно указаніямъ Н. Я. Демьянова [1]), только съ маленькимъ измѣненіемъ: изъ алдоля возстановленіемъ амальгамой натрія былъ полученъ гликолъ, который въ бромюръ былъ переведенъ нагрѣваніемъ съ трехбромистымъ фосфоромъ въ запаянныхъ трубкахъ. Реакція натріймалоноваго эфира на бромистый метилтриметиленъ была произведена какъ описана выше.

72 гр. металлическаго натрія растворены въ 90 гр. абсолютнаго спирта и къ нему прибавлено 50 гр. малоноваго эфира и прилито 33 гр. бромюра. Послѣ двухчасового нагрѣванія реакція нейтральная. При отгонкѣ спирта перешли только слѣды бромюра. Обычнымъ путемъ былъ выдѣленъ этиловый эфиръ непредѣльной кислоты, который кипѣлъ при 15 мм. давленія 155° —165°; послѣ обмыливанія эфира спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали выдѣлена кислота, органическій анализъ которой далъ слѣдующіе результаты.

0,1510 гр. кислоты дали 0,2926 гр. CO_2 и 0,0950 гр. H_2O

Отсюда найдено	C 52,85% »	H	6,98%
Вычислено для $C_7H_{10}O_4$	» 53,16%	H	6,33%

Кислота растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, хуже растворяется въ бензолѣ и хлороформѣ, изъ котораго хорошо кристаллизуется. Она плавится при осторожномъ нагрѣваніи при 157°—158° и при слабомъ перегрѣваніи за точку плавленія начинаетъ разлагаться съ выдѣленіемъ углекислоты. Она не обезцвѣчивается раст-

[1]) Ж. Р. Х. О. 24, 351.

воромъ марганцовокаліевой соли, и на основаніи всѣхъ свойствъ должна имѣть замкнутое строеніе и быть метилтетраметилендикарбоновой кислотой, происшедшей согласно уравненію:

$$CH_3 - CHBr - CH_2 - CH_2Br + CNa_2{<}\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix} = 2NaBr +$$

$$+ \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH - & CH_2 \\ & | & | \\ & CH_2 - & C{<}\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

Изъ солей ея получена каліевая соль, аммоніевая и нерастворимыя въ водѣ кальціевая и серебряная соли.

Анализъ серебряной соли даетъ:

0,4935 гр. соли дали 0,2810 гр. серебра, что составляетъ 57,95% а теорія для формулы $C_7H_8Ag_2O_4$ требуетъ 58,705%.

Разсматривая реакцію натріймалоноваго эфира на дибромиды различнаго строенія, можно придти къ слѣдующимъ выводамъ:

Дибромиды, у которыхъ атомы брома стоятъ у сосѣднихъ углей, будутъ давать замкнутыя триметиленовыя кислоты только въ томъ случаѣ, когда атомы брома будутъ находиться или у первичныхъ или одинъ у первичнаго, а другой у вторичнаго углеродныхъ атомовъ.

2) Дибромиды, у которыхъ атомы брома будутъ расположены у сосѣднихъ углей, причемъ оба будутъ вторичными или одинъ первичный, а другой третичный, не будутъ давать вовсе кислоты, а главнымъ образомъ изъ нихъ будутъ получаться непредѣльные бромюры; въ случаѣ же нахожденія брома у третичнаго и вторичнаго углей, то происходитъ кромѣ непредѣльнаго бромюра образованіе этиленоваго углеводорода и ацетилентетракарбоноваго эфира.

3) Дибромиды, у которыхъ атомы брома стоятъ у углей, находящихся черезъ одинъ углеродъ, будутъ давать замкнутыя тетраметиленовыя кислоты, если атомы брома стоятъ или оба у первичныхъ, или одинъ у вторичнаго, а другой у первичнаго углей; въ случаѣ же нахожденія одного атома брома въ дибромидѣ у третичнаго угля, происходитъ образованіе непредѣльныхъ гемъ-замѣщенныхъ аллилмалоновыхъ кислотъ.

3-го февраля 1902 г.

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Симметрическая αα-диэтилглутаровая кислота; полученіе ея изъ соотвѣтствующей β-оксикислоты.

С. Реформатскаго.

Симметрическая αα-диэтилглутаровая кислота впервые получена была Дресселемъ [1]) при нагрѣваніи диэтилдикарбоксиглутаровой кислоты самой по себѣ, или ея этиловаго эфира съ сѣрной кислотой, и описана, какъ кристаллическая масса съ т. пл. 63°; однако сплавъ становится прозрачнымъ лишь при 100°; послѣднее обстоятельство даетъ поводъ сомнѣваться въ полной однородности полученной авторомъ кислоты.

Н. Зелинскій получалъ [2]) диэтилглутаровую кислоту двумя способами: 1) дѣйствіемъ іодистаго метилена на натрійэтилмалоновый эфиръ и 2) дѣйствіемъ того же реагента на α-натрійціаномасляный эфиръ. Въ первомъ случаѣ онъ получилъ почти исключительно труднорастворимую высокоплавящуюся кислоту съ т. пл. 116° — 117°; легко растворимая кислота образуется при этомъ въ ничтожномъ количествѣ. Значительно больше этой кислоты получается по второму способу, она выдѣляется въ видѣ иголочекъ съ т. пл. 75°—80°.

Ауверсъ [3]), занимаясь изслѣдованіями въ рядахъ янтарной и глутаровой кислотъ, обратилъ свое вниманіе и на диэтилглутаровую кислоту. Онъ получалъ ее тѣми же способами, что и Дрессель и Зелинскій, и отдаетъ предпочтеніе способу перваго автора, какъ дающему значительно лучшіе выходы. У него получилась полукристаллическая полумаслообразная смѣсь изомерныхъ кислотъ, откуда легко выдѣлялась болѣе трудно растворимая въ водѣ кислота съ т. пл. 118° — 119°; изъ маточныхъ же растворовъ получилась кислота съ т. пл. 76° — 78° и эта т. пл. болѣе не измѣнялась, несмотря на многократныя кристаллизаціи изъ лигроина и воды.

---

[1]) Lieb. Ann. 256, 167.

[2]) Изслѣдованіе явленій стереоизомеріи, стр. 90—93. Одесса *1891*.

[3]) Lieb. Ann. 292, 204.

Послѣ того, какъ было доказано[1]) существованіе двухъ стереоизомерныхъ симм. αα-диметилглутаровыхъ кислотъ и третьей, образующейся путемъ смѣшенія равныхъ количествъ этихъ двухъ, необходимо было предполагать, что диэтилглутаровая кислота съ т. пл. 76°—78° есть также смѣсь двухъ стереоизомеровъ, изъ которыхъ одинъ извѣстенъ, это кислота съ т. пл. 118°—119°; другой же — неизвѣстный, долженъ имѣть низшую температуру плавленія, но во всякомъ случаѣ выше 80°.

Именно такое соотношеніе температуръ плавленія наблюдается при диметилглутаровыхъ кислотахъ: изъ двухъ стереоизомерныхъ кислотъ одна плавится при 140°—141°, другая—при 127°—128°, а смѣсь ихъ—при 102°—104°.

Ауверсъ, вслѣдствіе неудавшейся попытки путемъ кристаллизаціи раздѣлить кислоту съ т. пл. 76°—78° на ея компоненты, попытался достигнуть намѣченной цѣли инымъ путемъ, давшимъ желательные результаты при диметилглутаровыхъ кислотахъ; именно дѣйствіемъ хлористаго ацетила онъ надѣялся получить ангидридъ одной изъ кислотъ, образующихъ смѣсь; но и эта попытка не дала ожидаемаго результата. Поэтому вопросъ объ индивидуальности кислоты съ т. пл. 76°—78° остался открытымъ.

Рѣшить его мнѣ казалось возможнымъ только при условіи, если въ распоряженіи изслѣдователя будутъ болѣе значительныя количества кислоты, чѣмъ раньше, а такъ какъ предложенный мною[2]) способъ полученія двуосновныхъ β-оксикислотъ, а изъ нихъ — и самихъ двуосновныхъ кислотъ, даетъ очень хорошіе выходы, то я и предпринялъ это изслѣдованіе.

Для этого на смѣсь муравьинаго и α-броммаслянаго эфировъ я дѣйствовалъ цинкомъ, ожидая слѣдующаго теченія реакціи:

$$\text{I. } H\underset{}{\overset{\overset{OR}{|}}{C}}O + Zn + BrCH(C_2H_5).COOR = H\overset{\overset{OR}{|}}{C}(OZnBr)-CH(C_2H_5)-COOR$$

$$\text{II. } H\overset{\overset{OR}{|}}{C}(OZnBr).CH(C_2H_5).COOR + Zn + BrCH(C_2H_5).COOR =$$
$$= Zn(OR)Br + COOR-CH(C_2H_5)-CH(OZnBr)-CH(C_2H_5)-COOR$$

Послѣднее соединеніе отъ дѣйствія воды должно дать эфиръ симм. αα-диэтил-β-оксиглутаровой кислоты

---

[1]) Auwers. Lieb. Ann. 285, 212—239. С. Реформатскій, Ж. Р. Х. О. 28, 149.
[2]) Ж. Р. Х. О. 28, 152.

$$COOR - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH(OH) - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - COOR$$

который, по обмыливаніи и послѣ обработки іодистоводородной кислотой, долженъ дать симм. αα-диэтилглутаровую кислоту

$$COOH - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

Предположенія эти вполнѣ подтвердились.

Полученіе эфира диэтилоксиглутаровой кислоты. Произведено было три опыта, въ которыхъ мѣнялось лишь время теченія реакціи и отчасти температура.

Въ первомъ опытѣ смѣсь 100 гр. бромоэфира (2 частицы) и 20 гр. (вм. 19 теоретическихъ) муравьинаго эфира (одна частица) разомъ слита на свѣжепрокаленный зерненый цинкъ. Колба со смѣсью погружена въ холодную воду. Уже черезъ 1/2 часа замѣтно было на днѣ колбы появленіе твердыхъ хлопьевидныхъ частицъ (возможно, что это былъ продуктъ присоединенія цинка къ бромоэфиру). Вначалѣ не было замѣчено разогрѣванія смѣси, черезъ часъ же хлопья начали исчезать и наступило легкое разогрѣваніе смѣси. Черезъ сутки хлопья исчезли и смѣсь слегка загустѣла. Для окончанія реакціи колба со смѣсью нагрѣта была въ теченіе 2 часовъ при 55°. Хотя муравьиный эфиръ кипитъ при 54,5°, тѣмъ не менѣе въ трубкѣ холодильника не замѣчалось появленія капель, т. е къ этому времени муравьиный эфиръ уже вошелъ въ реакцію. По охлажденіи смѣсь представляла два слоя: верхній (примѣрно, вчетверо меньшій)—прозрачный желтоватый, и нижній—сѣрый съ примѣсью твердаго тѣла. Чтобы достигнуть однородности смѣси, она нагрѣта была при 70° еще въ теченіе 6 часовъ и дѣйствительно послѣ этого представляла сплошную густую сѣрую массу. По охлажденіи разложена разбавленной сѣрной кислотой. Сырой продуктъ, всплывшій при этомъ въ видѣ масла, извлеченъ былъ эфиромъ и эфирный растворъ, для удаленія бромистаго цинка, тщательно промытъ былъ водой, а затѣмъ высушенъ на хлористомъ кальціи.

По отгонкѣ эфира получено сырого маслообразнаго продукта 69 гр. вмѣсто вычисленныхъ 67 гр. Избытокъ въ 2 гр. обусловливается вѣроятно примѣсями эфира, воды, бромистаго цинка и бромоэфира.

Во второмъ опытѣ смѣсь стояла 33 дня при комнатной температурѣ и 3 часа при 50°. Выходъ сырого продукта былъ такой же, какъ и въ первомъ опытѣ; а именно изъ 170 гр. бромоэфира получено 115,5 гр.

Въ третьемъ опытѣ смѣсь стояла недѣлю при обыкновенной температурѣ. Выходъ сырого продукта—127 гр. изъ 200 гр. бромоэфира.

Продуктъ перваго (I) и второго (II) опыта при перегонкѣ при обыкновенномъ давленіи далъ слѣдующіе результаты:

I.

1) до	150°	19,6 гр.
2) при	150°—200°	6,0 »
3) »	200°—265°	2,7 »
4) »	265°—283°	15,6 »
5) »	283°—284°	7,2 »
6) »	284°—290°	7,8 »
7) »	остатокъ	6,6

II.

1) до	150°	22,1 гр.
2) при	150°—200°	13,8 »
3) »	200°—265°	14,8 »
4) »	265°—295°	54,0 »

Изъ 2-й и 3-й фракціи при новой перегонкѣ отошло въ 4-ю еще 9,5 грм., такъ что 4-я фракція содержитъ всего 63,5 грм.

Сожженіе фракціи съ т. кип. 283°—284° дало слѣдующіе результаты:

0,1530 грм. эфира дали 0,3360 грм. CO_2 и 0,1300 грм. H_2O.

	Найдено:	Вычислено для $C_{13}H_{24}O_5$
C	59,88%	60,00%
H	9,44%	9,23%

Частичный вѣсъ эфира опредѣленъ былъ съ приборомъ Ландсбергера, въ эфирномъ растворѣ.

Вѣсъ взятаго эфира	0,2702 гр.
» » растворителя . .	21,62 »
Повышеніе темп. кипѣнія . . .	0,10°
Постоянная для эфира	21,1

Отсюда част. вѣсъ вычисленъ 263 вмѣсто 260, требуемыхъ формулой $C_{13}H_{24}O_5$.

Опредѣленъ былъ удѣльный вѣсъ эфира:

Вѣсъ воды при	20,0° = 1,9982 гр.
1) Вѣсъ эфира при	20,0° = 2,0354 »
2) » » »	22,4° = 2,0269 »
3) » » »	24,3° = 2,0197 »
4) » » »	25,9° = 2,0152 »

Отсюда, по формулѣ $d_\circ = \frac{m}{v}(Q - \lambda) + \lambda$, вычисленъ удѣльный вѣсъ эфира по отношенію къ водѣ при 4°: 4) $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1,01682$; 2) $d_{4^\circ}^{22,4^\circ} = 1,01018$; 3) $d_{4^\circ}^{24,3^\circ} = 1,00899$; 4) $d_{4^\circ}^{25,9^\circ} = 1,00675$.

Сдѣланы были четыре опредѣленія показателей преломленія (съ аппаратомъ Пульфриха) при различныхъ температурахъ.

Уголъ призмы $N = 1,61535$.

Показатель преломленія (n) опредѣлялся изъ формулы: $n = \sqrt{N^2 - Sin^2 \alpha}$.

	I.	II.	III.	IV.
$\alpha =$	46°,58′	47°,10′	47°,15′	47°,22′
$t =$	20,0°	22,4°	24,3°	25,9°
$n =$	1,4405	1,4393	1,4388	1,43806
$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} =$	0,25944	0,26053	0,26058	0,26078
$M\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} =$	67,4544	67,7378	67,7508	67,8028

Средняя величина частичнаго свѣтопреломленія = 67,6864. Величина частичнаго свѣтопреломленія, вычисленная изъ атомныхъ рефракцій элементовъ, 67,1980.

Хотя полнаго совпаденія между величинами наблюденной и вычисленной и не получено (разница = 0,4884), тѣмъ не менѣе вопросъ о предѣльности изучаемаго эфира не подлежитъ сомнѣнію.

Этиловый эфиръ симм. $\alpha\alpha$-диэтил-β-оксиглутаровой кислоты — безцвѣтная густоватая жидкость, сильнаго запаха, при продолжительномъ вдыханіи вызываетъ головную боль. Въ водѣ нерастворимъ, въ спиртѣ же и эфирѣ растворяется легко.

Полученіе β-оксидиэтилглутаровой кислоты. Обмыливаніе эфира произведено было кипяченіемъ его съ натровой щелочью, а въ одномъ случаѣ—съ ѣдкимъ баритомъ; разница въ томъ и другомъ случаѣ только та, что съ ѣдкимъ натромъ обмыливаніе шло скорѣе, но за то получилась болѣе окрашенная (въ желтый цвѣтъ) кислота. Необмылившагося продукта оставалось весьма мало. При разложеніи соли минеральной кислотой оксикислота сейчасъ же выдѣлялась въ видѣ масла, которое и извлечено было эфиромъ. Выходы близки къ теоретическимъ. Очищеніе кислоты произведено кипяченіемъ ея воднаго раствора съ животнымъ углемъ.

Кислота сиропообразна, слегка желтовата, въ водѣ растворима, но смѣшивается съ нею не во всѣхъ отношеніяхъ; легко растворима въ спиртѣ и эфирѣ. Не кристаллизуется и послѣ двухлѣтняго сохраненія въ эксикаторѣ; настолько густа, что при перевертываніи сосуда не выливается. Запахъ можжевеловаго дерева.

Соль барія приготовлена была насыщеніемъ воднаго раствора кислоты углекислымъ баріемъ. При выпариваніи воднаго раствора соли сначала на водяной банѣ, а затѣмъ при обыкновенной температурѣ въ эксикаторѣ, соль выдѣлялась въ прозрачныхъ плен-

кахъ. Для анализа взята была соль, осажденная изъ воднаго раствора спиртомъ и высушенная на неглазурованной глиняной пластинкѣ.

1) 0,3148 гр. соли при сушеніи при 130° потеряли въ вѣсѣ 0,0302 гр.
0,2846 » сухой соли дали 0,1936 гр. $BaSO_4$.
2) 0,3332 » соли при сушеніи при 135° потеряли въ вѣсѣ 0,0292 гр.
0,3040 » сухой соли дали 0,2070 гр. $BaSO_4$.
3) 0,1109 » соли при сушеніи въ теченіе 1 часа при 148° потеряли въ вѣсѣ 0,0104 гр.
0,1005 » сухой соли дали 0,0691 гр. $BaSO_4$.

Дальнѣйшее сушеніе соли вызывало постепенную убыль въ вѣсѣ, но одновременно наступало и разложеніе самой соли.

	Найдено:			Найдено:			Вычислено:	
	Для не сушеной соли			Для сухой соли.			Для $C_9H_{14}O_5Ba.2H_2O$.	Для $C_9H_{14}O_5Ba$.
	I.	II.	III.	I.	II.	III.		
Ba	36,16%	36,52%	36,63%	40,00%	40,03%	40,42%	36,53%	40,41%
H_2O				9,59%	8,76%	9,37%	9,60%	

Итакъ, въ указанныхъ условіяхъ соль барія содержитъ двѣ частицы воды, которыя при 100° и даже при 135° теряются довольно трудно (полнаго высыханія, какъ видно изъ результатовъ первыхъ двухъ анализовъ, при этихъ температурахъ не достигнуто), но легко—при 150°. Безводная соль очень гигроскопична, что затрудняло даже взвѣшиваніе.

Приведенныхъ данныхъ относительно диэтилоксиглутаровой кислоты и ея эфира я считалъ достаточнымъ, чтобы убѣдиться, что при дѣйствіи цинка на смѣсь муравьинаго и броммаслянаго эфира, конечнымъ продуктомъ дѣйствительно получается диэтилоксиглутаровая кислота съ формулой

$$\begin{array}{ccccc} COOH - & CH & - CH(OH) - & CH & - COOH \\ & | & & | & \\ & C_2H_5 & & C_2H_5 & \end{array}$$

Полученіе диэтилглутаровой кислоты. Замѣщеніе спиртоваго гидроксила на водородъ достигнуто было дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на оксикислоту. Прибавленіе къ смѣси краснаго фосфора оказалось не только безполезнымъ, но и вреднымъ: возстановленіе въ этихъ условіяхъ сопровождалось образованіемъ газообразныхъ продуктовъ, которые обусловливали разрывы трубокъ и потерю вещества; въ тѣхъ же случахъ, когда трубка оставалась цѣлою, продуктъ возстановленія не кристаллизовался, а представлялъ густоватую бурую жидкость съ нефтянымъ запахомъ, отчасти лишь кислотнаго характера (вѣроятно, — іодокислота), часть же была

нейтральна. Газы, выдѣлявшіеся при вскрытіи трубокъ, были горючи и горѣли свѣтящимся пламенемъ. Не мало получилось при этомъ и іодистаго этила.

Въ послѣдующихъ опытахъ красный фосфоръ не прибавлялся и реакція пошла иначе: сравнительно легко выдѣлялась искомая диэтилглутаровая кислота.

Густая бурая кислота, полученная въ случаѣ примѣненія въ реакцію фосфора, нагрѣтая затѣмъ вновь съ іодистоводородной кислотой, но уже безъ фосфора, также легко давала диэтилглутаровую кислоту.

Обработка 80%-ной іодистоводородной кислотой (взятой въ избыткѣ, противъ вычисленнаго, въ 2—3 раза) производилась при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ въ теченіе 10—12 часовъ при 175°—200°. По вскрытіи трубокъ (давленіе было, но слабое), содержимое разбавлялось водой и, по прибавленіи краснаго фосфора (около ½ гр.), подвергалось перегонкѣ. При этомъ всегда получалось немного іодюра и нейтральнаго продукта съ нефтянымъ запахомъ. Остатокъ въ колбѣ по охлажденіи, обыкновенно, скоро затвердѣвалъ въ кристаллическую корку. Въ одномъ опытѣ изъ 23 гр. оксикислоты получено было такимъ образомъ 17 гр. кислаго кристаллическаго продукта.

15 гр. этой кислоты, при кристаллизаціи изъ воды, дали слѣдующія три фракціи:

1) Въ количествѣ 4 гр., съ т. пл. 111°—114°; слегка окрашена въ желтый цвѣтъ; нагрѣтая въ капиллярѣ до 235° начала выдѣлять пузырьки газа.

2) Въ количествѣ 5 гр., съ т. пл. 76,5°—86°; окрашена въ желтый цвѣтъ.

3) Въ количествѣ 3 гр., съ т. пл. 74°—78°; прозрачнымъ сплавъ становится только при 103°, окрашена въ буроватожелтый цвѣтъ.

Кислота первой фракціи послѣ немногихъ перекристаллизовокъ изъ воды дала извѣстную уже кислоту съ т. пл. 118°—119°; дальнѣйшей многократной кристаллизаціей удалось повысить темп. плавленія до 119,5°—120° [1]. При медленной (изъ большаго количества воды при испареніи на воздухѣ въ кристаллизаторѣ, накрытомъ стекломъ) кристаллизаціи получаются толстыя блестящія косыя призмы, напоминающія по виду ромбоэдры, современемъ нѣсколько мутнѣющія.

Кристаллографическое изслѣдованіе кислоты произведено было приватъ-доцентомъ университета Св. Владиміра В. Е. Тарасенко,

---

[1]) Повышеніе температуры отъ 110° велось весьма медленно.

за что и приношу ему здѣсь свою благодарность. Вотъ результаты этого изслѣдованія.

«Кристаллы относятся къ моноклинической системѣ. Они имѣютъ форму косоугольныхъ параллелопипедовъ и представляютъ комбинацію: $p = [110]$ и $c = [001]$. Измѣрены углы: $(110) : (1\bar{1}0) = 101^\circ 31'$ и $(110) : (011) = 81^\circ 16'$. Всѣ плоскости давали не одиночныя изображенія сигнала. Разница между средними величинами угловъ $[110] : [001]$, которые должны бы быть равны, достигала $5'$.

$$a : b = 1{,}261 : 1 \qquad \beta = 76^\circ 7'.$$

На плоскости c угасаніе по діагонали и наблюдался выходъ отрицательной средней линіи; плоскость оптическихъ осей параллельна плоскости симметріи».

Эквивалентъ кислоты съ т. пл. 119,5°—120° опредѣленъ былъ титрованіемъ съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали, титръ котораго въ первыхъ двухъ опытахъ равнялся $\frac{1}{12{,}28}$ нормальнаго, а въ третьемъ $\frac{1}{20{,}72}$.

	I.	II.	III.
Вѣсъ взятой кислоты	0,0922 гр.	0,1322 гр.	0,1056 гр.
Число куб. сант. KOH	12,0 »	17,2 »	23,28 »
Эквивалентъ кислоты	94,35 »	94,38 »	93,9 »
Эквивалентъ кислоты	$C_9H_{16}O_4$=94 »		

Соль калія, полученная титрованіемъ, при медленномъ испареніи дала лучистую кристаллическую массу, не вывѣтривающуюся при сохраненіи на воздухѣ. Соль высушена была при 120° и анализирована.

0,3115 гр. сухой соли дали 0,2070 гр. K_2SO_4.

	Найдено:	Вычислено для $C_9H_{14}O_4K_2$:
K	29,72%	29,54%

Такимъ образомъ, полученные результаты вполнѣ подтверждаютъ для кислоты съ т. пл. 119,5°—120° формулу $C_9H_{16}O_4$.

Опредѣленіе растворимости кислоты произведено было такимъ образомъ: чистая кислота растворена была въ водѣ и растворъ оставленъ для медленной кристаллизаціи; когда появились кристаллы, маточный растворъ былъ отфильтрованъ и выпаренъ въ эксикаторѣ.

8,4984 гр. раствора при 18° дали 0,0688 гр. кислоты; отсюда въ 100 частяхъ раствора при 19° содержится 0,8095 кислоты.

Во второмъ опытѣ, вмѣсто выпариванія раствора въ эксикаторѣ, произведено было титрованіе полученнаго раствора.

На 13,8070 гр. раствора при 17° потребовалось 24,1 куб. с. KOH, титръ котораго = 0,0026789. Отсюда вычислено содержаніе кислоты въ растворѣ = = 0,1084; при перечисленіи же на 100 гр. раствора получается 0,7851.

Приведенные результаты опредѣленія растворимости кислоты нѣсколько расходятся съ данными Ауверса; по его наблюденію 100 частей воды при комнатной температурѣ растворяютъ ровно одну часть кислоты. Если перечислить это по принятому нами способу, то получается, что 100 частей раствора содержатъ 0,9909 гр. Къ сожалѣнію, въ статьѣ Ауверса не указаны точно ни температура растворенія, ни способъ приготовленія насыщеннаго раствора кислоты, а потому и провѣрка оказалась невозможной.

Ангидридъ кислоты, плавящійся при 119,5°—120°, приготовленъ былъ дѣйствіемъ хлористаго ацетила на измельченную кислоту при нагрѣваніи въ колбѣ (на 1 гр. кислоты взято было 5 куб. сант. $CH_3.COCl$). Нагрѣваніе продолжалось до растворенія кислоты, а затѣмъ смѣсь оставлена была на три дня при комнатной температурѣ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой и известью. По улетучиваніи хлористаго ацетила и уксусной кислоты продуктъ оказался жидкимъ; часть кислоты не вошла въ реакцію; поэтому обработка хлористымъ ацетиломъ была повторена. Продуктъ реакціи, по удаленіи $CH_3.COCl$, растворенъ былъ въ эфирѣ и растворъ промытъ содой. По высушиваніи эфирнаго раствора и по удаленіи эфира полученъ жидкій ангидридъ, который съ паратолуидиномъ далъ толуиловую кислоту въ видѣ блестящихъ шелковистыхъ кристалловъ съ т. пл. 179°—180°. Это наблюденіе вполнѣ совпадаетъ съ данными Ауверса.

Дѣйствіе азотной кислоты. Къ 4 гр. не вполнѣ чистой диэтилглутаровой кислоты (т. пл. 114°) прилито было 25 куб. сант. HNO_3 уд. в. 1,52. Кристаллы медленно растворялись; повышенія температуры и вообще какого-либо взаимодѣйствія не замѣчалось. То же и при нагрѣваніи. Наконецъ смѣсь подвергнута была кипяченію въ открытой колбѣ. Термометръ, опущенный въ кипящую смѣсь, показывалъ 120°. Когда половина жидкости улетучилась, кипяченіе было прекращено. Охлажденіе смѣси до + 11° не вызвало кристаллизаціи; за то прибавленіе воды сейчасъ обусловило выдѣленіе бѣлой кристаллической массы, которая плавилась при 117,7°—119°. Т. е получилась неизмѣненная кислота, только болѣе чистая, чѣмъ была до опыта.

Маточный растворъ, при медленномъ испареніи, также выдѣлилъ кристаллы, но съ т. пл. 83°—85°. Этотъ продуктъ азота не

содержитъ и есть ни что иное, какъ низко плавящаяся диэтилглутаровая кислота. Образовалась ли она, какъ продуктъ изомеризаціи вышеплавящейся кислоты отъ дѣйствія HNO_3, или она была въ видѣ примѣси къ взятой для опыта кислотѣ, покажутъ дальнѣйшія изслѣдованія.

Такимъ образомъ, отъ дѣйствія въ указанныхъ условіяхъ азотной кислоты диэтилглутаровая кислота не нитруется и не окисляется, а, можетъ быть, лишь отчасти изомеризуется.

Изслѣдованіе кислаго продукта съ т. пл. ниже 85°. Продуктъ дѣйствія іодистоводородной кислоты на диэтилглутаровую кислоту, какъ указано выше, легко давалъ кислоту съ т. пл. 119,5°—120°, но таковой изъ 15 гр. получено было только 4 гр. и то не вполнѣ чистой; остальной же продуктъ плавился при температурахъ ниже 85°, и при томъ въ различныхъ опытахъ (ихъ было произведено до шести) температуры плавленія были различны; онѣ колебались между 72° и 86°. Кислоты съ т. пл. 63°, какъ указано у Дресселя, мы ни разу не получили.

Всѣ эти продукты, въ количествѣ не менѣе 10 гр., подвергнуты были новой кристаллизаціи изъ не очень большихъ количествъ воды. Получены слѣдующія пять осажденій кристалловъ [1]).

I. Мелкіе кристаллики съ т. пл. 88°—89,5° (сплавъ мутный).

II. Иголки съ т. пл. 73°—74° (сплавъ мутный, прозрачнымъ становится при 93°).

III. Полупрозрачные кристаллы съ т. пл. 78°—85° (сплавъ мутный, прозрачнымъ становится при 89°).

IV. Немного довольно толстыхъ кристалловъ съ т. пл. 110°—111° (сплавъ мутный, прозрачнымъ становится при 113,5°).

V. Очень мало съ т. пл. 72°—74° (сплавъ мутный, прозрачнымъ становится при 91°).

Какъ видно, только 4-ое осажденіе дало кислоту съ высшей т. пл. и отчасти для 1-го осажденія получена кислота съ нѣсколько повышенной т. пл.; остальныя же фракціи мало измѣнили свои свойства сравнительно съ исходнымъ матеріаломъ.

4-ая и 5-ая фракціи, вслѣдствіе малаго ихъ количества, оставлены безъ изслѣдованія; первыя же три вновь подвергнуты многократной очень медленной кристаллизаціи изъ большого количества воды. При этомъ была замѣчена склонность образовать пересыщенные растворы.

I фракція при дальнѣйшихъ кристаллизаціяхъ постепенно из-

---

[1]) Опытъ кристаллизаціи этой кислоты въ послѣдующемъ описывается болѣе подробно, чѣмъ это принято. Причина выяснится дальше.

мѣняла свой видъ и т. пл., а именно, получались слѣдующія четыре послѣдовательныхъ осажденія: *a*) съ т. пл. 89,5°—90,5°, *b*) перистые кристаллы съ т. пл. 90,5°—91,5°; сплавъ мутный и прозрачнымъ становится только при 93°; *c*) опять выдѣлились простые кристаллы съ т. пл. 92°—93°; сплавъ мутный и прозрачнымъ становится лишь при 95°; *d*) при долгомъ стояніи выдѣлились друзы мелкихъ иголокъ съ т. пл. 93,5° — 94,5° [1]); сплавъ прозрачный; новая кристаллизація не измѣняла больше т. пл.

II фракція при новой очень медленной кристаллизаціи выдѣлила двоякаго рода кристаллы: мутные ромбоэдры съ т. пл. 115°—118° и прозрачные призмочки съ т. пл. 116,5° — 117,5°. Ромбоэдры послѣ новой кристаллизаціи плавились при 118° — 119°, т. е. получилась вышеплавящаяся діэтилглутаровая кислота. Изъ маточныхъ растворовъ получена кислота съ т. пл. 80°—82°.

III фракція послѣ многократныхъ кристаллизацій дала немного ромбоэдрическихъ кристалловъ съ т. пл. 118°—119°, большая же часть кислоты плавилась при разныхъ температурахъ, но ниже 89° и только въ той фракціи, гдѣ при очень медленной кристаллизаціи выдѣлились упомянутые ромбоэдры, на ряду съ ними получены и перистые (ланцетовидные) кристаллы съ т. пл. 92°—93°, но ихъ было мало.

Такимъ образомъ путемъ многократной, а главное медленной кристаллизаціи изъ большого количества воды, низкоплавкую кислоту съ т. пл. 76°—78° (Ауверсъ) или 70°—80° (Зелинскій) удается раздѣлить (хотя и не вполнѣ) на двѣ: 1) съ т. пл. 93,5°—94,5° и 2) 119,5°—120°.

Кислота съ т. пл. 93,5°—94,5° образуетъ, въ зависимости отъ скорости кристаллизаціи, или иголки, или перистые, или ланцетовидные кристаллы, иногда же получаются и довольно крупныя продолговатыя косыя призмы.

В. Е. Тарасенко сообщилъ мнѣ слѣдующіе результаты кристаллографическаго изслѣдованія этой кислоты: «Система та же, какъ и для высокоплавящейся кислоты, моноклиническая. На кристаллахъ наблюдались слѣдующія формы: $c = [001]$, $p = [110]$ и $d = [011]$. Кристаллы имѣютъ либо столбчатую форму, будучи вытянуты по оси *a*, либо таблицеобразную вслѣдствіе сильнаго развитія

---

[1]) Передъ опредѣленіемъ т. пл. необходимо порошокъ высушить въ эксикаторѣ; если ограничиться только растираніемъ его на неглазурованной глиняной пластинкѣ, то получается т. пл. 83° — 89°; а этотъ же порошокъ, послѣ сохраненія въ теченіе сутокъ въ эксикаторѣ, далъ т. пл. 93,5°—94°,5.

плоскости *c*. Всѣ плоскости большею частью очень несовершенны; можно было измѣрить только одинъ кристаллъ, такъ какъ остальные давали очень плохія изображенія сигнала.

	Измѣрены:	Вычислены:
(110) : $(1\bar{1}0)$	= 81°7′*	
(110) : (001)	= 78°6′	78°55′
(110) : (011)	= 47°50′*	
(001) : (011)	= 65°56′	65°34′
(011) : $(01\bar{1})$	= 48°53′*	

$$a : b : c = 0,8848 : 1 : 2,2743$$
$$\beta = 75°20'$$

На плоскости *c* наблюдалось прямое угасаніе относительно ребра (001) : (011) и выходъ отрицательной средней линіи; плоскость оптическихъ осей перпендикулярна плоскости симметріи».

При опредѣленіи эквивалента кислоты титрованіемъ получены слѣдующіе результаты:

Титръ КОН $= \frac{1}{12,28}$ нормальнаго. 0,0751 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 9,75 куб. сант. щелочи; откуда эквивалентъ кислоты опредѣляется = = 94,5 вм. вычисленныхъ 94.

Анализъ соли калія, полученной титрованіемъ, далъ такой результатъ:

0,1026 гр. сухой (при 120°) соли дали 0,0676 гр. K_2SO_4.

Отсюда	Найдено:	Вычислено для $C_9H_{14}O_4K_2$:
K	29,41%	29,54%.

Такимъ образомъ составъ кислоты съ т. пл. 93,5°—94,5° тотъ же, что и кислоты высокоплавкой. Соль калія образовала листовато-волосистую массу, вывѣтривающуюся на воздухѣ, чего не замѣчалось у соли высокоплавкой кислоты.

Опредѣленіе растворимости этой кислоты произведено было при тѣхъ же условіяхъ, какъ и для кислоты съ т. пл. 119,5°—120°.

Въ 9,3557 гр. насыщеннаго при 18° воднаго раствора по испареніи воды оказалось 0,1430 гр. кристаллической кислоты. Отсюда въ 100 частяхъ раствора при 19° содержится 1,5280 гр.

Такимъ образомъ низкоплавкая кислота значительно легче растворима въ водѣ, чѣмъ кислота съ т. пл. 119,5°—120°.

Если обратить вниманіе на данныя, полученныя при вышеприведенныхъ опытахъ кристаллизаціи кислоты съ т. пл. ниже 86°, то обнаруживается интересный фактъ, что въ первой фракціи выдѣлилась кислота болѣе растворимая, а во второй—менѣе растворимая, въ третьей — опять болѣе растворимая, а въ четвертой —

менѣе растворимая. Этотъ фактъ стоитъ въ полномъ противорѣчіи съ общимъ правиломъ, по которому изъ растворовъ прежде выдѣляется трудно растворимое тѣло, а затѣмъ легко растворимое.

Подыскивая объясненія этому совершенно необычному факту, я остановился лишь на одномъ: а именно, приведенное правило установлено для механическихъ смѣсей двухъ или нѣсколькихъ разнородныхъ по растворимости тѣлъ; въ данномъ же случаѣ мы, можетъ быть, имѣемъ дѣло не съ механической смѣсью, а съ химическимъ индивидуумомъ, образованнымъ сочетаніемъ двухъ стереохимическихъ изомеровъ, т. е. кислота съ т. пл. ниже 86° есть индивидуумъ, образовавшійся сочетаніемъ двухъ изомерныхъ кислотъ: 1) кислоты съ т. пл. 119,5°—120° и 2) кислоты съ т. пл. 93,5°—94,5°. Это послѣднее предположеніе дѣйствительно подтверждается и опытомъ.

Смѣшаны были растворы приблизительно равныхъ количествъ обѣихъ кислотъ и смѣсь подвергнута кристаллизаціи изъ небольшого количества воды. Нагрѣтый растворъ при охлажденіи выдѣлилъ немного кристалловъ съ т. пл. 117°—118°, т. е. получилась обратно часть вышеплавящейся кислоты; маточный растворъ при сохраненіи въ эксикаторѣ далъ мелкія, не вполнѣ прозрачныя иголки съ т. пл. 66°—70° (сплавъ мутный и прозрачнымъ становится только при 86°); кристаллы слѣдующей кристаллизаціи плавились при 76,5° — 78° (сплавъ также мутный и освѣтляется только при 85°).

Приведенныя данныя, такимъ образомъ, опредѣляютъ вполнѣ характеръ кислоты съ т. пл. 76°—78°: она есть результатъ сочетанія двухъ стереоизомерныхъ діэтилглутаровыхъ кислотъ; а вмѣстѣ съ этимъ устанавливается и полная аналогія симметрическихъ $\alpha\alpha$-діэтилглутаровыхъ кислотъ съ симметрическими $\alpha\alpha$-диметилглутаровыми кислотами; какъ здѣсь, такъ и тамъ существуютъ три изомера:

$COOH—CH(C_2H_5)—CH_2—CH(C_2H_5)—COOH$ съ т. пл. 1) 119,5°—120°; 2) 93,°5—94,5°; 3) 76°—78°

$COOH—CH(CH_3)—CH_2—CH(CH_3)—COOH$ съ т. пл. 1) 140°—141°; 2) 127°—128°; 3) 102°—104°

Но при этой аналогіи наблюдается и отличіе; а именно легкой способностью образовать ангидридъ отличается въ первомъ случаѣ высокоплавящаяся кислота (119,5°—120°), а во второмъ—кислота нижеплавящаяся (127°—128°); обѣ онѣ обладаютъ меньшей растворимостью въ водѣ, чѣмъ ихъ изомеры.

*

Выше приведены условія образованія ангидрида изъ кислоты съ т. пл. 119,5°—120°; попытка же получить ангидридъ аналогичнымъ путемъ изъ кислоты съ т. пл. 93,5°—94,5° дала отрицательный результатъ; по улетучиваніи хлористаго ацетила получилась неизмѣненная кислота. Поэтому малеиноидную формулу слѣдуетъ придать кислотѣ съ т. пл. 119,5°—120°, а фумароидную—кислотѣ съ т. пл. 93,5°—94,5°.

```
        C2H5                        C2H5
     H—|—COOH                    H—|—COOH
     H—|—H                       H—|—H
  COOH—|—H                       H—|—COOH
        C2H5                        C2H5
```

т. пл. 93,5°—94,5° — Фумароидная форма

т. пл. 119,5°—120° — Малеиноидная форма

Произведена была еще попытка вызвать изомеризацію обѣихъ кислотъ путемъ нагрѣванія въ запаянныхъ трубкахъ съ водою въ присутствіи небольшого количества азотистой кислоты. Нагрѣваніе продолжалось $6^1/_2$ часовъ при 150°—175°. Видимыхъ измѣненій нѣтъ. Давленія въ трубкахъ не было. Изъ растворовъ выкристаллизовались неизмѣненныя кислоты, т. е. изомеризація кислотъ въ указанныхъ условіяхъ не произошла.

Кіевъ, 28-го февраля 1902 г.

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Дѣйствіе смѣси цинка и бромизомаслянаго эфира на пипероналъ. (Синтезъ α-диметил-β-пиперонилэтиленмолочной кислоты).

П. Мушинскаго.

Реакція проф. С. Н. Реформатскаго для полученія третичныхъ β-оксикислотъ, какъ извѣстно, состоитъ въ дѣйствіи смѣси цинка и моногалоидкислотнаго эфира на карбонильныя соединенія. Между прочимъ было замѣчено, что ароматическіе оксиалдегиды съ гидроксиломъ въ бензольномъ ядрѣ не вступаютъ въ реакцію въ ука-

занныхъ условіяхъ. Такъ, реакція съ бензойнымъ алдегидомъ идетъ прекрасно, съ ванилиномъ же (этотъ опытъ былъ поставленъ мной) и съ салициловымъ алдегидомъ не идетъ вовсе. Причину этого можно видѣть или въ самомъ гидроксилѣ, или въ его кислородѣ. Чтобы рѣшить, которое изъ двухъ предположеній вѣрнѣе, я изслѣдовалъ реакцію съ такимъ производнымъ оксиалдегида, въ которомъ кислородъ гидроксильной группы остался, а водородъ замѣщенъ радикаломъ. Я остановился на пиперыналѣ. Онъ довольно легко растворяется въ частичномъ количествѣ бромизомаслянаго эфира, что исключаетъ необходимость прибѣгать къ постороннему растворителю. Реакція, описаніе и изслѣдованіе которой составляетъ предметъ этой статьи, пошла довольно гладко и легко, слѣдовательно реакціи при употребленіи ароматическихъ оксиалдегидовъ вредитъ именно присутствіе незакрытой гидроксильной группы. Замѣчательно, что такое же неблагопріятное вліяніе оказываетъ эта группа и на ацеталированіе ароматическихъ алдегидовъ [1]).

Полученіе эфира и изъ него оксикислоты. Смѣсь частичныхъ количествъ пиперонала (50 гр.) и бромизомаслянаго эфира (65 гр.) была слита на цинкъ. На другой день было замѣчено пожелтѣніе и легкое загустѣніе смѣси. Но дальше этого реакція на холоду не шла, почему я подвергнулъ смѣсь нагрѣванію на водяной банѣ до 60° въ теченіе 3 дней. За это время смѣсь окрасилась въ желто-бурый цвѣтъ и сильно загустѣла, при чемъ въ жидкости появились кристаллики, особенно около цинка. Загустѣвшая смѣсь была разложена водой въ присутствіи сѣрной кислоты (для растворенія гидроокиси цинка) и эфиръ оксикислоты извлеченъ эфиромъ. Послѣ отгонки эфира продуктъ реакціи (65 гр.) представился въ видѣ нѣсколько тягучей буровато-желтой жидкости. При попыткахъ перегонки, даже при 48 мм., онъ разлагался, при чемъ въ пріемникѣ оказывалось обильное количество кристаллическаго пиперонала. Можетъ быть разложеніе происходило такъ:

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3{-}CH\,OH{-}(CH_3)_2\,C{-}COOC_2H_5 =$$

$$= CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3{-}COH + (CH_3)_2CH{-}COOC_2H_5$$

Такъ какъ эфиръ очистить не удалось, то свойства его остались не изслѣдованными и онъ былъ прямо подвергнутъ обмыливанію 8%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра. Обмыливаніе идетъ довольно быстро и почти до конца. Послѣ охлажденія все содержимое колбы

[1]) Fischer u. Giebe. Berl. Ber. 30. 3053.

закристаллизовалось въ сплошную бородавчатую массу. Многократнымъ кристаллизованіемъ натріевая соль была очищена (имѣла видъ мелкихъ бѣлыхъ кристалликовъ) и анализирована:

I. 0,4842 гр. соли натрія при 98° потеряли въ вѣсѣ 0,0904 гр., при 125°—0,1060 гр.; изъ высушенной такимъ образомъ 0,3782 гр. соли получено Na_2SO_4 0,1012 гр.

II. 0,4220 гр. соли при 98° потеряли 0,0840 гр., при 125°—0,0928 гр. Высушенныя такимъ образомъ 0,3292 гр. соли дали Na_2SO_4 0,0898 гр.

Вычислено для	Найдено	
$C_{12}H_{13}O_5Na+4H_2O$	I	II
Na 6,93%	Na 6,77%	Na 6,90%
$4H_2O$ 21,68%	H_2O 21,89%	H_2O 21,99%

Баріевая соль по внѣшнему виду сходна съ солью натрія. Растворима въ водѣ.

0,1274 гр. воздушно-сухой соли барія при нагрѣваніи до 122° потеряли 0,0190 гр.; изъ 0,1084 гр. высушенной такимъ образомъ соли получено 0,0424 гр. сѣрнокислаго барія.

Вычислено для		Найдено	
$(C_{12}H_{13}O_5)_2Ba+6H_2O$			
Ba	19,05%	Ba	19,54%
$6H_2O$	15,02	H_2O	14,91%

Серебряная соль была приготовлена обмѣннымъ разложеніемъ, такъ какъ она трудно растворяется въ водѣ. На воздухѣ измѣняется мало. Анализъ далъ слѣдующія числа:

I. 0,3433 гр. соли дали 0,1058 гр. серебра, т. е. 30,82%.

II. 0,4176 гр. соли дали 0,1322 гр. серебра, т. е. 31,65%. Вычислено для $C_{12}H_{13}O_5Ag$ 31,30% серебра.

Обмѣннымъ разложеніемъ были также приготовлены соли свинца, кальція, цинка и мѣди. Уксуснокислый свинецъ даетъ въ натріевой соли обильный осадокъ, растворяющійся при нагрѣваніи. Кальціевая соль въ водѣ растворима. Соль цинка трудно растворима въ холодной водѣ, въ горячей еще труднѣе, такъ что при нагрѣваніи растворенной соли появляется муть. Мѣдная соль также трудно растворима въ водѣ.

Разложеніемъ соли натрія сѣрной кислотой была получена оксикислота. Въ холодной водѣ она трудно растворима, въ горячей легче. Этимъ свойствомъ я воспользовался для полученія ея въ чистомъ видѣ. Изъ горячей воды она выкристаллизовывается въ видѣ мелкихъ кристалликовъ, въ массѣ—бѣлаго цвѣта. Въ капиллярѣ плавится при 156°, при чемъ разлагается съ выдѣленіемъ пузырьковъ газа. Титрованіемъ оксикислоты былъ опредѣленъ ея эквивалентъ:

I. Навѣска 0,0723 гр.; потребовалось ѣдкаго кали 6,3 куб. см.; эквивалентъ найденъ 237,8.

II. Навѣска 0,1099 гр., потребовалось ѣдкаго кали 9,6 куб. см.; эквивалентъ найденъ 237,2, по вычисленію требуется 238. Титръ ѣдкаго кали $\frac{1}{20,722}$ нормальнаго.

При сжиганіи съ окисью мѣди въ открытой трубкѣ получены слѣдующіе результаты:

I. 0,2181 гр. кислоты дали 0,4816 гр. CO_2 и 0,1228 гр. H_2O.

II. 0,2168 гр. кислоты дали 0,4802 гр. CO_2 и 0,1180 гр. H_2O.

Вычислено для $C_{12}H_{14}O_5$		Найдено. I		Найдено. II	
C	60,05%	C	60,20%	C	60,42%
H	5,88%	H	6,23%	H	6,04%

Молекулярный вѣсъ кислоты былъ опредѣленъ по повышенію температуры кипѣнія эфирнаго раствора въ приборѣ Ландсбергера:

Навѣска эфира.	Навѣска кислоты.	Повышеніе темп. кип.	*M*
22,8 гр.	0,202 гр.	0,09°	213

Вычислено для $C_{12}H_{14}O_5$ $M = 238$.

Вышеприведенные анализы солей и кислоты, титрованіе ея и опредѣленіе молекулярнаго вѣса приводятъ къ эмпирической формулѣ $C_{12}H_{14}O_5$. Что касается ея строенія, то оно опредѣляется самимъ ходомъ реакціи при данномъ синтезѣ, который можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\text{I. } \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CBr{-}COOC_2H_5 + Zn = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C(ZnBr){-}COOC_5H_2$$

$$\text{II. } \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C(ZnBr) - COOC_2H_5 + CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}C_6H_3 - COH =$$

$$= CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}C_6H_3{-}CH(OZnBr){-}\overset{CH_3\ CH_3}{\overset{\vee}{C}}{-}COOC_2H_5$$

$$\text{III. } CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}C_6H_3{-}CH(OZnBr){-}\overset{CH_3\ CH_3}{\overset{\vee}{C}}{-}COOC_2H_5 + H_2O =$$

$$= \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C{-}COOC_2H_5 \quad + Zn(OH)Br$$

(при C: | CH.OH | C — бензольное кольцо: C, HC, HC, CH, C.O, C.O; C.O и C.O связаны с CH_2)

Такимъ образомъ эта оксикислота, до сихъ поръ еще не полученная, должна быть названа α-диметил-β-пиперонилэтиленмолочной.

Дѣйствіе сѣрной кислоты на оксикислоту. 6,7 гр. чистой соли натрія были подвергнуты дѣйствію 70 куб. сант. нормальнаго раствора сѣрной кислоты. Уже въ самомъ началѣ кипяченія жидкость мутнѣетъ и сильно пѣнится. Выдѣляющійся газъ, по реакціи съ баритовой водой, оказался угольнымъ ангидридомъ. Перегонъ гонится мутный, на днѣ пріемника скоро собирается въ крупныхъ капляхъ чуть желтоватое масло. Реакція перегона нейтральная только къ концу перегонки немного кислая. Послѣ нейтрализованія перегона, эфиромъ извлечено около 3 гр. масла, не дававшаго никакого окрашиванія ни съ фуксиносѣрнистой кислотой, ни съ хлорнымъ желѣзомъ, чѣмъ доказано было отсутствіе въ маслѣ и алдегида, и фенола. Послѣдній могъ получиться при отпаденіи метиленовой группы подъ вліяніемъ кислоты. Для полученія бромюра я, послѣ фракціонировки масла (см. ниже), по каплямъ прибавлялъ къ нему бромъ, пока послѣдній пересталъ обезцвѣчиваться. При этомъ происходило шипѣніе, разогрѣваніе и выдѣленіе бромоводорода: вѣроятно, бромъ отчасти замѣщалъ водородъ въ бензольномъ ядрѣ. Для удаленія излишка брома бромюръ былъ поставленъ въ эксикаторъ съ негашеной известью, но кристаллы не образовались даже и послѣ стоянія въ теченіе многихъ дней. Вѣроятно, здѣсь была смѣсь различныхъ продуктовъ присоединенія и замѣщенія брома. Анализъ далъ результаты, которые не могли привести ни къ какимъ предположеніямъ.

Полученный при дѣйствіи сѣрной кислоты продуктъ былъ подвергнутъ фракціонированной перегонкѣ, при чемъ наиболѣе значительная часть перегонялась при 252°—254°. Сжиганіе съ окисью мѣди въ открытой трубкѣ дало слѣдующія числа:

Вычислено для $C_{11}H_{12}O_2$.		Найдено.	
C	75,00%	C	74,94%
H	6,82%	H	7,06%

Принявъ въ соображеніе данныя анализа и конституцію оксикислоты, нужно думать, что продуктъ дѣйствія сѣрной кислоты на оксикислоту есть непредѣльный ацетальизобутилен-1-диокси-2,3-метиленбензолъ, и что реакція его образованія идетъ по такой схемѣ

$$
\begin{array}{c}
{CH_3 \atop CH_3}\!>\!C-COOH \\
| \\
CH.OH \\
| \\
C \\
HC \quad\quad CO \\
\| \quad\quad | \quad >CH_2 \\
HC \quad\quad CO \\
CH
\end{array}
= CO_2 + H_2O +
\begin{array}{c}
{CH_3 \atop CH_3}\!>\!C \\
\| \\
CH \\
| \\
C \\
HC \quad\quad CO \\
\| \quad\quad | \quad >CH_2 \\
HC \quad\quad CO \\
CH
\end{array}
$$

Для этого непредѣльнаго формаля былъ опредѣленъ удѣльный вѣсъ при 22°: вѣсъ воды (22°) 1,9969, вѣсъ вещества 2,1969, удѣльный вѣсъ $\frac{2,1969}{1,9969}(0,99784 + 0,0012) + 0,0012 = 1,094$.

Опредѣленіе величины частичнаго свѣтопреломленія не дало благопріятныхъ результатовъ. Найденная величина 52,144 значительно разнится отъ вычисленной 50,317. Къ сожалѣнію, недостатокъ времени не позволилъ сдѣлать еще нѣсколько опредѣленій при другихъ температурахъ.

Кіевъ. Январь 1902 г.

Изъ фармацевтической лабораторіи Казанскаго Университета.

Къ характеристикѣ соединеній четырехатомнаго урана.

Н. А. Орлова.

(Получено 23 февраля 1902 г.).

Изъ соединеній четырехатомнаго урана наиболѣе извѣстны и наиболѣе легко получаются четырехгалоидныя соединенія; UCl_4 и UBr_4 хорошо кристаллизуются, но не обладаютъ тѣмъ яркимъ темнозеленымъ цвѣтомъ, который свойственъ растворамъ этихъ соединеній и ихъ гидратнымъ формамъ. Изъ числа послѣднихъ сравнительно легко кристаллизуются гидраты сѣрнокислой закиси урана, но и эти соединенія получаются обыкновенно только въ мелкихъ кристаллахъ, по крайней мѣрѣ, въ не очень долгіе сроки кристаллизаціи. Поэтому мнѣ кажется не лишеннымъ интереса полученіе нѣкоторыхъ, хорошо кристаллизующихся соединеній закиси урана, описанію которыхъ я и посвящаю эту замѣтку.

Щавелевыя соли закиси урана. Щавелевая соль закиси урана состава $U(C_2O_4)_2 6H_2O$ описывалась Пелиго и Зеекампомъ. Эту же соль получалъ различными способами и И. Алой (Aloy) въ 1899 году. Повидимому, для полученія этой соли необходимо избѣгать присутствія NH_4-и К-солей; въ присутствіи первыхъ получается въ осадкѣ соль $U(C_2O_4)_2 2(NH_4)_2C_2O_4$, описанная Раммельсбергомъ, въ присутствіи вторыхъ—порошковатая урановокаліевая соль, о которой я упоминаю ниже. Для приготовленія щавелевой соли я употреблялъ горячій подкисленный растворъ UCl_4 и осаждалъ его растворомъ щавелевой кислоты; осадокъ при стояніи выдѣляется настолько совершенно, что щавелевая кислота, какъ и фтористоводородная, можетъ, повидимому, служить для опредѣленія количества соли закиси урана въ присуствіи солей уранила, съ которыми щавелевая кислота даетъ болѣе растворимый въ водѣ осадокъ. Характерной особенностью этой соли является ея почти полная безцвѣтность днемъ (легкій зеленоватый тонъ) и ясный свѣтлозеленый цвѣтъ при вечернемъ освѣщеніи. Если порошокъ соли очень мелкій, то днемъ его по цвѣту почти нельзя отличить отъ щавелевокислыхъ торія, цирконія и т. п.

Анализъ полученнаго такимъ путемъ продукта я привожу здѣсь ($U = 239$):

I. Взято соли	2,2275.	Получено U_3O_8	1,2030
II. Взято соли	0,6055.	Получено U_3O_8	0,3265
Ш. Взято соли	0,3665.	Получено U_3O_8	0,2210
IV. Взято соли	0,3740.	Получено U_3O_8	0,2250
V. Взято соли	0,2660.	Получено U_3O_8	0,1810

Получено U_3O_8 изъ соли,	I	II	Для $U(C_2O_4)_2 6H_2O$ нужно:
высушенной въ эксикаторѣ	54,01%;	53,92%;	53,86%.
Получено U_3O_8 изъ соли,		Ш	IV
высушенной при 140°		60,30%;	60,16%;
Получено U_3O_8 изъ соли,		V	Для $U(C_2O_4)_2$ нужно:
высушенной при 165°		68,05%;	67,88%.

Такимъ образомъ при 140° теряется только половина воды. Я не дѣлалъ прямыхъ опредѣленій потери воды, потому что замѣтилъ при нѣкоторыхъ опытахъ высушиванія частичное пожелтѣніе соли, зависящее отъ окисленія ея и перехода въ соль уранила. Можетъ быть, поэтому цифры анализа соли, высушенной при 140°, относятся къ соли, большею частью перешедшей въ соль уранила. Образецъ соли, взятой для анализа V, послѣ сушки имѣлъ зеленоватофіолетовый цвѣтъ безъ желтыхъ пятенъ.

Щавелевая соль закиси урана почти не растворяется въ горячей

водѣ, соляной кислотѣ, растворахъ щавелевой кислоты, щавелевокислаго аммонія и кислой щавелевокаліевой соли. При кипяченіи съ растворомъ щавелевой кислоты по Раммельсбергу получается кислая соль закиси урана, а при обработкѣ щавелевоаммоніевой солью получается соль Раммельсберга $U(C_2O_4)_2\,2(NH_4)_2C_2O_4$. По Раммельсбергу $U(C_2O_4)_2$ даетъ двойныя соли и со щавелевокаліевой солью, подобныя соли съ щавелевоаммоніевой солью. Дѣйствительно, если растворять $U(C_2O_4)_2 6H_2O$ въ растворѣ нейтральной соли, $K_2C_2O_4$, то получается нижеописываемая соль, отличающаяся способностью давать сильно дихроическіе растворы. Отъ дѣйствія слабыхъ кислотъ эта соль разлагается съ выдѣленіемъ порошка другой двойной соли, которая также получается при осажденіи раствора UCl_4 или $U(LO_4)_2$ растворомъ кислой щавелевокаліевой соли.

Два слѣдующіе анализа сдѣланы съ двумя образцами соли, полученными по этимъ двумъ способамъ. Опредѣлялся $K_2U_2O_7$, который остается послѣ прокаливанія соли. Вода не извлекаетъ изъ него K_2CO_3, какъ это происходитъ при той же обработкѣ описанной ниже кристаллической двойной соли. Также и разложеніе этой соли происходитъ безъ предварительнаго плавленія ея, въ противоположность кристаллической соли. Анализъ указываетъ на составъ $2U(C_2O_4)_2K_2C_2O_4 8^1/_2H_2O = 4U(C_2O_4)_2 2K_2C_2O_4.17H_2O$.

I. Взято соли 1,0000. Найдено $K_2U_2O_7$ 0,5810.
II. Взято соли 1,0298. Найдено $K_2U_2O_7$ 0,5978

		I	II	Теоретич.
Получено	$K_2U_2O_7$	58,10%;	58,05%;	58,14%.

Если растворять $U(C_2O_4)_2 6H_2O$ въ крѣпкомъ растворѣ $K_2C_2O_4$, то получается полихроическій растворъ: зеленый и при нѣкоторыхъ положеніяхъ голубой при большой концентраціи и краснофіолетовый въ тонкихъ слояхъ и при малой концентраціи. При кристаллизаціи изъ такого раствора выпадаетъ соль темнозеленаго цвѣта, по цвѣту и формѣ напоминающая кристаллы турмалина, но съ очень короткой призмой. Иногда выдѣляются оливковозеленыя пирамиды, при продолжительномъ дѣйствіи воздуха иногда выпадаютъ и желтые кристаллы соли уранила.

Призматическая темнозеленая соль при нагрѣваніи плавится, затѣмъ при накаливаніи оставляетъ смѣсь $K_2U_2O_7$ и K_2CO_3, который отмывается водой отъ $K_2U_2O_7$. При анализѣ я опредѣлялъ: 1) вѣсъ плотнаго остатка послѣ прокаливанія, 2) вѣсъ $K_2U_2O_7$, остающагося послѣ обработки сплава водой, 3) вѣсъ сульфатовъ калія и уранила послѣ прокаливанія ихъ на горѣлкѣ, такъ какъ

двойная соль UO_2SO_4 и K_2SO_4 довольно огнепостоянна, 4) вѣсъ U_3O_8 послѣ прокаливанія $(NH_4)_2U_2O_7$, осажденной изъ сплава сульфатовъ амміакомъ, и 5) вѣсъ K_2SO_4 послѣ прокаливанія испареннаго досуха фильтрата отъ $(NH_4)_2U_2O_7$. Анализъ указываетъ на составъ $U(C_2O_4)_2 2K_2C_2O_4 6H_2O$.

I. II.

1) Найдено — $K_2U_2O_7 + K_2CO_3$ 63,17%; 63,52%. Теорія требуетъ 63,27%.
Взято соли 0,4035. Получено остатка 0,2549.
Взято соли 2,7878. Получено остатка 1,7618.

2) Найдено $K_2U_2O_7$ 39,54%. Теорія требуетъ 39,06%.
Взято соли 0,2180. Получено $K_2U_2O_7$ 0,0862.

I. II.

3) Найдено $UO_2SO_4 + K_2SO_4$ 83,91%; 83,89%. Теорія требуетъ 83,63%.
Взято соли 0,1865. Получено сульфатовъ 0,1565.
Взято соли 0,4035. Получено сульфатовъ 0,3385.

4) Найдено U_3O_8 [1]) 32,50%. Теорія требуетъ 32,94%.
Взято соли 2,7878; получено U_3O_8 0,9060.

5) Найдено K_2SO_4 41,39%. Теорія требуетъ 40,70%.
Взято соли=2,7878; получено K_2SO_4 1,1538.

При опредѣленіи растворимости этой соли въ водѣ оказалось, что при 17° 100 частей воды растворяютъ 21,73 части соли:

Взято раствора 4,9878. Получено сухого остатка 0,8903.

Иногда вмѣсто призматической соли выдѣляется оливковаго цвѣта тѣло, кристаллизующееся въ пирамидахъ, похожихъ на октаэдръ. Повидимому, составъ этой соли одинаковъ съ предыдущей:

	$UO_2SO_4 + K_2SO_4$:	$K_2U_2O_7 + K_2CO_3$:
Найдено	84,43%;	64,66%.

Взято соли 0,3950; получено сульфатовъ 0,3335.
Взято соли 0,4230; получено остатка 0,2735.

Возстановительныя свойства закиси урана замѣтны и въ двойной щавелевой соли, растворы которой на воздухѣ выдѣляютъ рядомъ съ зелеными кристаллами и желтые кристаллы (соль уранила).

Къ характеристикѣ четырехгалоидныхъ соединеній урана. Кромѣ UCl_4, UBr_4 и UF_4 извѣстно еще соединеніе $UBr_4 8H_2O$, которыми и исчерпывалось до послѣднихъ лѣтъ все число галоидныхъ соединеній четырехатомнаго урана. Въ 1896 г. Муассанъ добылъ сухимъ путемъ соединеніе $UCl_4 2NaCl$, разлагаемое спиртомъ, а въ 1899 г. по способу Муассана при-

[1]) При полученіи $(NH_4)_2U_2O_7$ приходилось принимать мѣры предосторожности противъ перехода въ растворъ гидрозоля $(NH_4)_2U_2O_7$.

готовилъ соединенія UCl_42KCl, UCl_42LiCl яблочно-зеленаго цвѣта и темнозеленыя соединенія съ хлористыми щелочноземельными металлами состава UCl_4MCl_2. Дѣйствіемъ свѣжеосажденнаго гидрата UO_2 на растворъ UCl_4 Алой получилъ черное вещество $UCl_45UO_210H_2O$, а дѣйствіемъ эфира на спиртовый растворъ UCl_4 кристаллическій осадокъ хлористаго урана (гидрата?). Изъ водныхъ растворовъ до сихъ поръ не получено кристаллическихъ гидратовъ UCl_4; при испареніи въ пустотѣ получается аморфная зеленая масса.

Поэтому я и описываю ниже одно соединеніе, случайно полученное, и представляющее первый случай такой гидратной формы четыреххлористаго урана.

Соединеніе это было получено при приготовленіи UCl_4 по реакціи Эрштедта изъ U_3O_8, содержащей въ себѣ $Na_2U_2O_7$ [1]). Послѣ окончанія опыта трубка была обмыта слабой соляной кислотой, растворъ испаренъ на водяной банѣ до небольшого объема и оставленъ остывать вмѣстѣ съ баней. На другой день на днѣ чашки найдены были зеленые кристаллы, съ легкимъ желтымъ оттѣнкомъ и голубой флуоресценціей. Отъ NH_3 растворъ этихъ кристалловъ (зеленый) давалъ бурочерный осадокъ, быстро желтѣвшій при нагрѣваніи.

Это доказывало, что кристаллы представляютъ соединеніе закиси урана, и флуоресценція и желтоватый оттѣнокъ принадлежатъ именно соединенію типа UCl_4, а не UO_2Cl_2, гдѣ часто замѣчается и зеленоватый рефлексъ, и голубая флуоресценція. Для сравненія были добыты и соединенія UO_2Cl_2, а равнымъ образомъ обнаружено и присутствіе UCl_4 въ соединеніи реакціей съ растворомъ фтористаго натрія.

Несмотря на то, что я повторилъ опытъ болѣе 10 разъ со всѣми подробностями перваго опыта и съ различными видоизмѣненіями, мнѣ больше не удалось получить этихъ кристалловъ.

Количества ихъ хватило только для одного болѣе обстоятельнаго анализа:

1) Взято соли = 0,3845. Послѣ прокаливанія, смачиванія HNO_3 и новаго прокаливанія найдено оранжеваго остатка (безъ оливковочерной U_3O_8) = 0,2790 Послѣ растворенія въ CH_3COOH и высушиванія при 130° найдено ацетатовъ = 0,4075.

2) Взято соли 0,4010. Получено (вѣсовымъ путемъ) AgCl 0,4330.

---

[1]) Изъ продажнаго Uranium aceticum purissimum, гдѣ обработкой $(NH_4)_2S$ всегда почти можно выдѣлить Na. Вообще слово «purissimum» малозначуще.

Найдено	$Na_2U_2O_7$	72,56%
Откуда	U	54,53
Найдено	Na-U-ацетатовъ. . . .	105,98
Откуда	U	53,54
Найдено	Cl	26,66

На основанiи приведеннаго анализа соли могла бы быть приписана формула $UCl_4UO_22NaCl.6H_2O$, требующая:

U	54,50%
Ацетатовъ	107,64
Cl	24,29

Но и эта формула нехорошо согласуется съ анализомъ.

Такъ какъ по величинѣ кристалловъ полученная мной соль превосходитъ другiя соли закиси урана, вообще дающiя только мелкiе кристаллы, то полученiе этой соли, быть можетъ, представитъ интересъ для занимающихся въ этой области.

Въ этомъ разсчетѣ я бы позволилъ себѣ рекомендовать при повторенiи опыта всегда располагать работу такъ, чтобы получать побочно при реакцiи Эрштедта и другое интересное соединенiе урана: пятихлористый уранъ. Обыкновенно это соединенiе получается вмѣстѣ съ UCl_4 въ игольчатыхъ кристаллахъ, а при быстромъ токѣ хлора въ видѣ бураго легкоподвижнаго порошка. При нагрѣванiи оно легко диссоцiируетъ на UCl_4 и Cl, поэтому сохраняется только первично-возникшiй возгонъ. Лучше всего поступать такимъ образомъ: расположивъ трубку на печи для элементарнаго анализа, начать пропусканiе сухого хлора и нагрѣванiе трубки; когда улетитъ влага, къ другому концу трубки присоединить широкую, длинную пробирку, сильно разогрѣть печь и усилить струю хлора. Тогда въ прiемникѣ соберется порошковатый бурый UCl_5 (до 5,0 гр. отъ одной операцiи), въ концѣ трубки часто (но не всегда) осядутъ кристаллы UCl_5, а главная часть трубки будетъ занята компактной массой возгона UCl_4. Собиранiе кристалловъ не представляетъ трудности; собиранiе же порошковатаго UCl_5 въ виду его исключительной гигроскопичности лучше производить такъ: узкую пробирку, наполненную хлоромъ, вставлять въ прiемникъ, соскабливать краемъ трубки возгонъ и постукиванiемъ всыпать его въ трубку; затѣмъ трубку извлекать изъ прiемника и быстро запаивать.

Изъ фармацевтической лабораторіи Казанскаго Университета.

О восьмиводномъ гидратѣ сѣрнокислой закиси урана.

Н. А. Орлова.

(Получено 18 марта 1902 г.).

При составленіи своей предыдущей замѣтки о щавелевыхъ соляхъ закиси урана, я не касался работы Кольшюттера, появившейся въ концѣ прошлаго года [1]). Ознакомившись съ этой работой подробнѣе, я долженъ заявить, что соль $U(C_2O_4)_2 2K_2C_2O_4 6H_2O$ была имъ ранѣе меня получена, потому что Кольшюттеръ описываетъ то же самое вещество ($UO_2.4C_2O_3.2K_2O.5H_2O$), судя по его физическимъ свойствамъ. Но Кольшюттеръ предполагаетъ въ этой соли соединеніе особой сложной кислоты, урановощавелевой, для чего, мнѣ кажется, недостаетъ прочныхъ основаній. Не придавая, конечно, рѣшающаго значенія тому факту, что описываемая соль даетъ цвѣтные осадки съ солями кальція и барія, Кольшюттеръ считаетъ самымъ важнымъ доказательствомъ существованія комплексной кислоты отсутствіе въ соли возстановительныхъ свойствъ, характерныхъ для солей закиси урана. Это представляется не совсѣмъ точнымъ. При перекристаллизовкѣ чистыхъ, однородныхъ кристалловъ соли $UK_4(C_2O_4)_4 6aq$ очень легко выпадаютъ желтые кристаллы соли уранила. По приблизительной оцѣнкѣ, окисленіе идетъ въ данномъ случаѣ даже энергичнѣе, чѣмъ при кристаллизаціи сѣрнокислой закиси урана. Тотъ фактъ, что соль $UK_4(C_2O_4)_4$ даетъ дихроическій растворъ, не можетъ считаться доказательствомъ особенностей строенія данной соли, потому что солямъ закиси урана вообще свойственны явленія характерной абсорбціи [2]). Нижеописываемая соль можетъ служить еще болѣе рѣзкимъ примѣромъ дихроизма въ соляхъ закиси урана.

Средняя сѣрнокислая соль закиси урана кристаллизуется съ четырьмя и съ восемью частицами воды. Первая соль, изученная Эбельменомъ, получается при испареніи раствора U_3O_8 въ слабой H_2SO_4 или при дѣйствіи свѣта на спиртовой растворъ UO_2SO_4. Вторая соль, изученная Раммельсбергомъ, получается въ присут-

---

[1]) Kohlschütter. Berl. Ber. 34.

[2]) Zimmermann. Lieb. Ann. 213.

ствіи избытка H_2SO_4; кристаллы ея подвергались измѣренію. Нужно замѣтить, что наилучшій способъ полученія гидратовъ сѣрнокислой закиси урана есть дѣйствіе солнечнаго свѣта на растворъ UO_2SO_4 въ спиртѣ.

Если производить полученіе ихъ выпариваніемъ раствора U_3O_8 въ H_2SO_4, получается всегда соль, смѣшанная съ солью UO_2SO_4; если же употреблять способъ, обычно рекомендуемый въ руководствахъ, именно обработывать спиртомъ растворъ U_3O_8 въ H_2SO_4 и оставлять смѣсь на свѣту, почти всегда получается только мелкій порошокъ соли.

При употребленіи же раствора UO_2SO_4 въ крѣпкомъ спиртѣ можно получить иногда значительные кристаллы соли $U(SO_4)_2 8H_2O$. При наличности даже небольшого количества свободной H_2SO_4 всегда получается именно этотъ гидратъ въ видѣ чисто зеленыхъ игольчатыхъ или болѣе крупныхъ ромбоэдрическихъ кристалловъ. Привожу анализъ игольчатыхъ кристалловъ.

1) Взято соли 0,6968. Получено осажденіемъ NH_3 и прокаливаньемъ осадка U_3O_8 0,3398. Взято соли 0,4648, получено $BaSO_4$ 0,3958 (со слѣдами U).

2) Взято соли 0,8968. Получено U_3O_8 0,4338. Взято соли 0,4983. Получено $BaSO_4$ 0,4183 (со слѣдами U).

получено:	I	II	Для $U(SO_4)_2 8H_2O$ вычислено:
Урана	41,38%;	41,04%;	41,57%.
Сѣрнаго ангидрида	29,24%;	28,82%;	27,83%.

Соль эта водой разлагается, но въ слабой сѣрной кислотѣ растворяется безъ измѣненія и при охлажденіи можетъ быть получена въ произвольно крупныхъ кристаллахъ. Растворъ этотъ обладаетъ дихроизмомъ, но только при сильной концентраціи и въ толстомъ слоѣ: зеленая жидкость просвѣчиваетъ чистымъ фіолетовымъ цвѣтомъ. Привожу анализъ кристалловъ, полученныхъ изъ такого дихроическаго раствора при охлажденіи въ эксикаторѣ и промытыхъ тремя послѣдовательными небольшими порціями воды.

1) Взято соли 0,3358. Получено U_3O_8 0,1633. Взято соли 0,8843. Получено $BaSO_4$ 0,7428.

2) Взято соли 1,0808. Получено U_3O_8 0,5203.

	I	II	
	Найдено:		Для $U(SO_4)_2 8H_2O$ нужно:
Урана	41,50%;	40,85%;	41,57%.
Сѣрнаго ангидрида	28,84%;	—	27,83%.

Необходимо замѣтить, что при опредѣленіи сѣрной кислоты въ осадокъ $BaSO_4$ увлекается всегда немного урана и тѣмъ больше, чѣмъ дольше отстаивался осадокъ. Поэтому послѣ прокаливанія

$BaSO_4$ я его всегда нагрѣвалъ съ HNO_3 и вторично собиралъ и прокаливалъ.

Несмотря на это, слѣды урана всетаки оставались въ $BaSO_4$, чѣмъ и объясняется уклоненіе цифръ отъ теоретическихъ. Опредѣленіе U по вышеописанному способу идетъ очень удобно. Такимъ образомъ соль $U(SO_4)_2 8H_2O$ является наиболѣе легко получаемымъ гидратомъ $U(SO_4)_2$ и представляетъ лучшій примѣръ дихроизма въ растворахъ солей закиси урана. Вышеупомянутыя изслѣдованія Циммермана касаются спектровъ поглощенія зеленыхъ не дихроическихъ растворовъ солей урана; именно растворъ $U(SO_4)_2$ поглощаетъ зелено-желтый свѣтъ отъ 59 до 65, красный отъ 22 до 27, зелено-голубой отъ 79 до 83, синій отъ 93 до 98, фіолетовый отъ 111 до 133. При возстановленіи UO_2Cl_2 сначала получается спектръ UCl_4, затѣмъ спектръ бураго UCl_3, чего не наблюдается при $U(SO_4)_2$.

Чтобы видѣть фіолетовый цвѣтъ раствора $U(SO_4)_2$ необходимо по моимъ опытамъ отсутствіе соли UO_2SO_4 и толщина слоя насыщеннаго раствора не менѣе 0,5—0,7 сант.

Кристаллы соли, полученные дѣйствіемъ свѣта на растворъ UO_2SO_4, имѣютъ цвѣтъ солей никкеля; болѣе крупные, полученные кристаллизаціей изъ слабой H_2SO_4, имѣютъ темно-бархатисто-зеленый цвѣтъ, который вслѣдствіе малой прозрачности кристалловъ очень напоминаетъ цвѣтъ александритовъ. Сами по себѣ кристаллы не обнаруживаютъ дихроизма, при вечернемъ освѣщеніи цвѣтъ ихъ дѣлается только болѣе яркимъ. Быть можетъ не безынтересно будетъ съ точки зрѣнія теоріи твердыхъ растворовъ—изслѣдовать на уранъ нѣкоторые дихроическіе минералы, напр. хризобериллъ, пеннинъ, сфенъ и т. д. Въ одномъ образцѣ послѣдняго минерала, разложеннаго $KHSO_4$, мнѣ не удалось обнаружить урана.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Фторомолибденовыя соединенія.

П. Казанецкаго.

А. Піччини [1]) при дѣйствіи на $MoO_2Fl_2.2KFl.H_2O$ перекисью водорода получилъ кристаллическое соединеніе, эмпирическій со-

[1]) Zeit. für anorg. Chem. 1, 51.

ставъ котораго выражается слѣдующей формулой: $MoO_3Fl_2.2KFl.H_2O$ Дальнѣйшему окисленію полученное вещество онъ не подвергалъ, между тѣмъ при дѣйствіи на него перекисью водорода образуются, какъ увидимъ ниже, новые продукты окисленія. Соединеніе $MoO_3Fl_2.2KFl.H_2O$ было получено по способу А. Пиччини. Вещество это кристаллизуется въ блестящихъ желтыхъ кристаллахъ. Было опредѣлено титрованіемъ $^1/_{10}$ $KMnO_4$ содержаніе активнаго кислорода, котораго оказалось 5,04%.

Вещества взято 0,2062 гр.; на титрованіе пошло 13 к.с. $^1/_{10}KMnO_4$, что составляетъ 0,0104 гр. или 5,04% кислорода.

По Пиччини—5,04%.

На одну частицу этого соединенія я подѣйствовалъ 4-мя частицами 5,5%-ой перекиси водорода и полученный растворъ оставилъ на сутки. Растворъ блѣдножелтаго цвѣта имѣлъ кислую реакцію. Вслѣдствіе выдѣлявшейся свободной фтористоводородной кислоты реакція велась въ платиновой чашкѣ. При прибавленіи къ раствору четырехъ объемовъ алкоголя выпалъ свѣтложелтаго цвѣта и кристаллическаго строенія осадокъ; кристаллы подъ микроскопомъ представляли призмы ромбической системы. Осадокъ послѣ фильтрованія былъ промытъ алкоголемъ и эфиромъ. Полученное вещество легко растворяется въ водѣ, причемъ растворъ имѣетъ кислую реакцію. При нагрѣваніи изъ раствора выдѣляется кислородъ, при дѣйствіи слабой сѣрной кислоты — перекись водорода, при дѣйствіи сильной сѣрной кислоты—озонированный кислородъ. Изъ раствора іодистаго калія растворъ вещества выдѣляетъ свободный іодъ.

Былъ произведенъ анализъ, причемъ активный кислородъ опредѣлялся титрованіемъ $^1/_{10}$ $KMnO_4$, фторъ по способу Карно [1]), калій въ видѣ сѣрнокислаго калія и молибденъ въ видѣ двусѣрнистаго молибдена. Соединеніе предварительно разрушалось нагрѣваніемъ съ сѣрной кислотой.

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,3047 гр. вещества, на титрованіе пошло 40 к. с. $^1/_{10}KMnO_4$, что составляетъ 0,03208 гр. или 10,53% кислорода.

I. Для опредѣленія фтора взято 0,6177 гр. вещества, на титрованіе пошло 40,2 к. с. $^1/_{10}KOH$, что составляетъ 0,07638 гр. или 12,36% фтора.

II. Взято 0,6164 гр. вещества, на титрованіе пошло 39,6 к. с. $^1/_{10}KMnO_4$, что составляетъ 0,07524 гр. или 12,2% фтора.

Для опредѣленія калія и молибдена взято 0,57 гр. вещества; K_2SO_4 получено 0,32 гр., что составляетъ 0,14345 гр. или 25,16% калія; MoS_2 получено 0,299887 гр., что составляетъ 0,179932 гр. или 31,57% молибдена.

---

[2]) G. Arth. Procédés de dosage, 145.

Результаты анализа слѣдующіе:

O (акт.)	Fl	K	Mo
10,53%	12,36% и 12,2%	25,16%	31,57%.

Данныя анализа показываютъ такое отношеніе между входящими въ это соединеніе элементами:

O (акт.)	Fl	K	Mo
2	2	2	1

На основаніи этихъ данныхъ полученное соединеніе можетъ быть выражено такъ:

$$MoO_5.2KFl.H_2O;\ M = 310.$$

	Получено:	Вычислено:
O (акт.)	10,53%	10,32%
Fl	12,36% и 12,2%	12,26%
K	25,16%	25,16%
Mo	31,57%	30,97%

Такимъ образомъ получается надмолибденовая кислота въ соединеніи съ двумя частицами фтористаго калія. Такъ какъ продуктъ, полученный А. Піччини, есть соединеніе фторонадмолибденовой кислоты съ двумя частицами фтористаго калія, то полученный мною продуктъ можно разсматривать какъ первый, въ которомъ два атома фтора замѣстились перекиснымъ остаткомъ (—O—O—)

$$O = Mo{<}\begin{smallmatrix}Fl \\ Fl \\ O \\ | \\ O\end{smallmatrix} .2KFl.H_2O \longrightarrow O = Mo{<}\begin{smallmatrix}O \\ | \\ O \\ O \\ | \\ O\end{smallmatrix} .2KFl.H_2O$$

При дальнѣйшемъ дѣйствіи перекиси водорода окисленіе продолжается, фторъ отпадаетъ, отношеніе между фторомъ и каліемъ нарушается съ значительнымъ преобладаніемъ калія, т. е. система стремится къ образованію калійной соли надмолибденовой кислоты:

$$\begin{matrix}K-O-O- \\ K-O-O-\end{matrix}Mo{\begin{smallmatrix}O \\ =O \\ O\end{smallmatrix}} + H_2O,$$

полученной и изслѣдованной П. Меликовымъ и Л. Писаржевскимъ [1]). Дѣйствительно, при дѣйствіи на предыдущее вещество 5,5%-ой перекиси водорода въ такихъ отношеніяхъ, что на одну частицу вещества приходилось 4 частицы перекиси водорода, получился

[1]) Записки Имп. Академіи Наукъ, 9, 28.

*

блѣдножелтый растворъ, который имѣлъ кислую реакцію. Растворъ былъ оставленъ на сутки, послѣ чего прибавленіемъ 4-хъ объемовъ алкоголя выдѣлено новое вещество блѣдножелтаго цвѣта и кристаллическаго строенія. Вещество это трудно осаждается алкоголемъ поэтому нельзя было достигнуть полнаго осажденія. Отфильтрованное, промытое алкоголемъ и эфиромъ вещество было подвергнуто микроскопическому изслѣдованію, которое показало, что кристаллы неоднородны, но преобладающими являются заостренныя призмы ромбической системы. Въ водѣ вещество легко растворяется, и растворъ имѣетъ кислую реакцію. Отношеніе раствора къ нагрѣванію и дѣйствію сѣрной кислоты такое, какъ и раствора предыдущаго соединенія. Былъ произведенъ анализъ этого вещества.

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,2336 гр. вещества, на титрованіе пошло 35,8 к. с. $^1/_{10}KMnO_4$, что составляетъ 0,02864 гр. или 12,26% кислорода.

Для опредѣленія фтора взято 0,6460 гр. вещества, на титрованіе пошло 12,7 к. с. $^1/_{10}KOH$, что составляетъ 0,02413 гр. или 3,74% фтора.

Для опредѣленія калія и молибдена взято 0,5065 гр. вещества; K_2SO_4 получено 0,2385 гр., что составляетъ 0,107 гр. или 21,13% калія; MoS_2 получено 0,305133 гр., что составляетъ 0,18308 гр. или 36,15% молибдена.

Результаты анализа слѣдующіе:

O (акт.)	Fl	K	Mo
12,26%;	3,74%;	21,13%;	36,15%.

Данныя анализа даютъ такое отношеніе между активнымъ кислородомъ, фторомъ, каліемъ и молибденомъ:

O (акт.)		Fl		K		Mo
4	:	1	:	2,75	:	2

Изъ этихъ данныхъ видно, что отношеніе между каліемъ и фторомъ нарушилось, причемъ калій значительно преобладаетъ надъ фторомъ: K : Fl = 2,75 : 1 вмѣсто прежняго: K : Fl = 1 : 1.

Полученное вещество было вновь обработано 4 частицами 10%-й перекиси водорода; сначала получается растворъ кирпичнокраснаго цвѣта, который разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. Изъ этого раствора 4 объемами алкоголя было выдѣлено тѣлеснаго цвѣта вещество, которое растворяется въ водѣ, причемъ водный растворъ имѣетъ кислую реакцію. Соединеніе это труднѣе осаждается предыдущаго. Отношеніе раствора къ нагрѣванію, къ дѣйствію сѣрной кислоты и къ іодистому калію таково, какъ и предыдущаго вещества. Былъ произведенъ анализъ:

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,2588 гр. вещества, на титрованіе пошло 41 к. с. $^1/_{10}KMnO_4$, что составляетъ 0,0328 гр. или 12,67% кислорода.

Для опредѣленія фтора взято 0,4194 гр. вещества, на титрованіе пошло 6 к. с. $^1/_{10}KOH$, что составляетъ 0,0114 гр. или 2,72% фтора.

Для опредѣленія калія и молибдена взято 0,4585 гр. вещества; K_2SO_4 получено 0,21 гр., что составляетъ 0,09414 гр. или 20,53% калія, MoS_2 получено 0,2845 гр., что составляетъ 0,1707 гр. или 37,23% молибдена.

Данныя анализа слѣдующія:

О (акт.):	Fl	K	Mo
12,67%;	2,72%;	20,53%;	37,23%.

Изъ этихъ данныхъ видно, что отношеніе между каліемъ и фторомъ еще болѣе измѣнилось: вмѣсто прежняго, K : Fl = 2,75 : 1, теперь получается: K : Fl = 3,7 : 1.

Такимъ образомъ видно, что при постепенномъ дѣйствіи перекиси водорода происходитъ постепенное окисленіе съ выдѣленіемъ фтора, хотя и не удалось выдѣлить калійную соль надмолибденовой кислоты, какъ конечнаго продукта окисленія. Дѣйствіе перекиси водорода на соединеніе $MoO_5.2KFl.H_2O$, обнаруживающееся въ томъ, что фторъ отпадаетъ въ значительно большемъ количествѣ, чѣмъ калій, указываетъ намъ, что внутренняя связь между фтористымъ каліемъ и высшими окисями молибдена болѣе тѣсная, чѣмъ можно допустить въ двойныхъ соединеніяхъ; такъ какъ въ противномъ случаѣ при дѣйствіи перекиси водорода замѣчалось бы постепенное отпаденіе фтора и калія въ эквивалентномъ отношеніи. Настоящее же изслѣдованіе показываетъ, что отношеніе между фторомъ и каліемъ нарушается, послѣдній преобладаетъ надъ первымъ, и соединеніе приближается по составу и свойствамъ къ калійной соли надмолибденовой кислоты.

1) На основаніи этихъ изслѣдованій я прихожу къ заключенію, что двойное соединеніе фторонадмолибденовой кислоты съ фтористымъ каліемъ при дѣйствіи перекиси водорода окисляется далѣе съ замѣщеніемъ двухъ атомовъ фтора перекиснымъ остаткомъ (—O—O—).

2) При дальнѣйшемъ дѣйствіи перекиси водорода происходитъ постепенное отщепленіе фтора и образующееся соединеніе приближается по составу къ калійной соли надмолибденовой кислоты.

Одесса, Университетъ.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Дѣйствіе перекиси водорода на углекислыя соли.

П. Казанецкаго.

(Продолженіе [1]*).*

Изучивъ дѣйствіе перекиси водорода на углеаммоніевую соль, я для выясненія природы продуктовъ, получаемыхъ при этомъ, счелъ нужнымъ изслѣдовать дѣйствіе этого реактива и на другіе карбонаты. Углекислый калій при дѣйствіи перекиси водорода даетъ два продукта, заключающіе въ себѣ различныя количества активнаго кислорода. Первый продуктъ получается при обработкѣ соли 25%-ой перекисью водорода въ такихъ отношеніяхъ, что на одну вѣсовую часть поташа приходится 5 к. с. 25%-ой перекиси водорода. Углекислый калій растворяется, при чемъ наблюдается слабое выдѣленіе кислорода; по прибавленіи спирта сначала выдѣляется тяжелая маслянистая жидкость, которая быстро при растираніи застываетъ въ кристаллическую массу бѣлаго цвѣта. Изслѣдованіе подъ микроскопомъ показало, что кристаллы состоятъ главнымъ образомъ изъ призмъ ромбической системы, между которыми замѣчаются также призмы моноклиномѣрной. При растворенiи въ водѣ вещество это слабо выдѣляетъ кислородъ, при нагрѣваніи же выдѣленіе кислорода происходитъ быстрѣе. Соединеніе это въ водномъ растворѣ распадается почти цѣликомъ на углекислый калій и перекись водорода, такъ какъ эфиромъ извлекается почти все наличное количество перекиси водорода. При двойномъ разложеніи этого вещества съ хлористымъ баріемъ и хлористымъ кальціемъ получаются углекислыя соли барія и кальція и перекись водорода. Вещество это при стояніи постепенно теряетъ кислородъ, при нагрѣваніи же потеря кислорода происходитъ энергичнѣе. Былъ произведенъ анализъ, при чемъ активный кислородъ опредѣлялся титрованіемъ $^1/_{10}$ $KMnO_4$, калій—титрованіемъ избытка титрованнаго раствора сѣрной кислоты, взятой для разрушенія соли, углекислота вытѣсненіемъ и поглощеніемъ титрованнымъ растворомъ щелочи.

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,2017 гр. вещества, на титрованіе пошло 37,1 к. с. $^1/_{10}KMnO_4$, что составляетъ 0,02968 гр. или 14,71% кислорода.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., 34, 202.

Для опредѣленія калія взято 1,0430 гр. вещества, на титрованіе пошло 98,4 к. с. $^1/_{10}$ H_2SO_4, что составляетъ 0,38376 гр. или 36,8% калія.

Для опредѣленія углекислоты взято 1,3706 гр вещества, на титрованіе пошло 127,9 к. с. $^1/_{10}KOH$, что составляетъ 0,28138 гр. или 20,53% углекислоты.

На основаніи полученныхъ результатовъ анализа соединеніе можно разсматривать или какъ молекулярное соединеніе углекислаго калія и перекиси водорода, или какъ соль угольной кислоты, въ которой водороды воднаго остатка замѣщены перекисными основаніями, т. е.

$$K_2CO_3 + 2H_2O_2 + {}^1/_2H_2O \text{ или } \begin{matrix} K-O-O \\ K-O-O \end{matrix} > C = O + 2^1/_2H_2O$$

$$M = 215.$$

	Получено:	Вычислено:
O (акт.)	14,71%;	14,88%;
K	36,8%;	36,53%;
CO_2	20,53%;	20,46%;

При дальнѣйшемъ дѣйствіи избытка (1 гр. соли на 7,5 к. с. 25% H_2O_2) перекиси водорода на вышеприведенное вещество на холоду получается растворъ, изъ котораго спиртомъ чрезъ нѣкоторое время выдѣлено было бѣлое кристаллическое вещество, состоящее изъ призмъ ромбической системы. При раствореніи въ водѣ продуктъ этотъ слабо выдѣляетъ кислородъ, при нагрѣваніи же выдѣленіе происходитъ энергичнѣе. Растворяясь въ водѣ, вещество это разлагается на углекислый калій и перекись водорода, которую можно почти цѣликомъ извлечь эфиромъ. Двойное разложеніе съ хлористымъ баріемъ и хлористымъ кальціемъ протекаетъ такъ же, какъ и съ предыдущимъ веществомъ, т. е. получаются углекислыя соли барія и кальція и перекись водорода. Анализъ далъ слѣдующіе результаты.

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,2870 гр. вещества, на титрованіе пошло 70,3 к. с. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, что составляетъ 0,05624 гр. или 19,6% кислорода.

Для опредѣленія калія взято 0,5735 гр. вещества, на титрованіе пошло 47 к. с. $^1/_{10}H_2SO_4$, что составляетъ 0,1833 гр. или 31,96% калія.

Для опредѣленія углекислоты взято 0,4702 гр. вещества, на титрованіе пошло 39,1 к. с. $^1/_{10}KOH$, что составляетъ 0,08602 гр. или 18,29% углекислоты.

Результаты анализа даютъ возможность разсматривать полученное вещество или какъ молекулярное соединеніе углекислаго калія и трехъ частицъ перекиси водорода или какъ соль углекислоты, въ которой водороды воднаго остатка замѣщены перекисными соединеніями калія, т. е.

$$K_2CO_3 + 3H_2O_2 \text{ или } \begin{matrix} K—O—O—O \\ K—O—O— \end{matrix} > C = O + 3H_2O$$

$$M = 240.$$

Получено:		Вычислено:
O (акт.)	19,6%;	20%;
K	31,9%;	32,5%;
CO_2	18,29%;	18,33%.

Возможность послѣдняго строенія вещества объясняется тѣмъ, что, какъ извѣстно, калій даетъ прочное перекисное соединеніе $K_2O_4(KO_2)$, которое и можетъ замѣстить водородъ воднаго остатка угольной кислоты.

На основаніи изученія природы продуктовъ, получаемыхъ при дѣйствіи перекиси водорода на карбонаты, я прихожу къ заключенію, что ихъ можно разсматривать какъ соли угольной кислоты въ сочетаніи съ перекисями металловъ, при чемъ какъ основанія входятъ перекисные остатки. Возможность такого окисленія указана П. Меликовымъ и Л. Писаржевскимъ, напр. при изслѣдованіи калійныхъ солей надвольфрамовой и надтанталовой кислотъ: $K_2WO_8 + H_2O$ и $K_3TaO_8 + \frac{1}{2}H_2O$ [1]). Если каліевую соль надвольфрамовой кислоты разсматривать такимъ образомъ, что вольфрамовая кислота дважды заключаетъ въ себѣ остатки перекиси водорода и имѣетъ слѣдующее строеніе: $= W \begin{matrix} —O \\ =\overset{O}{\underset{O}{|}} \; | \\ —O \end{matrix}$, и кромѣ того допустить, что вмѣсто кристаллизаціонной воды входитъ въ видѣ молекулярнаго соединенія перекись водорода, тѣмъ не менѣе остается еще одинъ активный кислородъ, который и долженъ быть отнесенъ къ основанію. Надтанталовыя же соли, въ которыя также входятъ перекисные металлы, какъ основанія, способы къ двойнымъ разложеніямъ, напр. съ хлористымъ кальціемъ образуя такую соль: $CaKTaO_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Впрочемъ полученныя мною соединенія можно разсматривать, какъ молекулярныя соединенія перекиси водорода съ углекислыми солями, что вполнѣ объяснимо способностью этихъ соединеній расщепляться въ водѣ на углекислыя соли и свободную перекись водорода.

Во всякомъ случаѣ, разсматривать-ли эти соединенія какъ молекулярныя или какъ продукты окисленія основаній, ихъ нельзя считать перкарбонатами, въ которыхъ перекисный остатокъ замѣщалъ-бы кислородъ угольной кислоты. Калійная соль по составу, по цвѣту и вообще по своимъ свойствамъ отличается отъ соли,

---

[1]) Записки Имп. Академіи Наукъ, 9, 25,58.

полученной при электролизѣ Констамомъ и Ганзеномъ. Соль перкарбоната, полученная при электролизѣ, при обыкновенной температурѣ разлагается въ водѣ съ обильнымъ выдѣленіемъ кислорода, имѣетъ синеватый цвѣтъ; составъ же и строеніе на основаніи образованія при электролизѣ выражается такъ: [1])

$$
\begin{array}{c}
K-O-C=O \\
\quad\;\;| \\
\quad\;\;O \\
\quad\;\;| \\
\quad\;\;O \\
\quad\;\;| \\
K-O-C=O
\end{array}
$$

Одесса, Университетъ.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Отношеніе перекиси водорода къ Na_3AsO_4.

Г. И. Петренко.

По періодической системѣ элементовъ проф. Менделѣева ближайшимъ аналогомъ фосфора является элементъ V группы мышьякъ.

Изучивъ отношеніе перекиси водорода къ фосфорнокислымъ солямъ, я приступилъ къ изученію дѣйствія H_2O_2 на соли мышьяковой кислоты.

Средняя натріевая соль Na_3AsO_4 мышьяковой кислоты получалась такъ же, какъ и соль фосфорной кислоты. Къ Na_3AsO_4 прибавлялась въ избыткѣ $11^0/_0$ перекись водорода; растворъ соли въ перекиси водорода осаждался $1^1/_2$ — 2 объемами охлажденнаго спирта. По прибавленіи спирта выдѣлялся кристаллическій осадокъ, который быстро отфильтровывался подъ водянымъ насосомъ, промывался спиртомъ, затѣмъ эфиромъ и въ воздушно сухомъ состояніи былъ подвергнутъ анализу. При микроскопическомъ изслѣдованіи осадокъ оказался состоящимъ изъ изотропныхъ кристалловъ (призмы). Анализъ далъ слѣдующіе результаты.

---

[1]) Zeit. f. Electrochemie, 3, 137.

A. 1) Для опредѣленія активнаго кислорода взято вещества 0,3652 гр., израсходовано $KMnO_4$—34,5 к. с. (1 к. с. $KMnO_4$—0,0008 гр. O), что составитъ 7,56% акт. кисл.

2) Вещества взято 0,3182 гр., израсходовано $KMnO_4$ 29,5 к. с., что составитъ 7,41% активнаго кислорода.

B. Для опредѣленія мышьяка взято вещества 0,5055 гр., получено ($MgAs_2O_7$—0,1845 гр. и $MgNH_4AsO_4{}^1/_2H_2O$—0,0247), гдѣ заключается As—0,1042 гр. или 20,6%.

C. Для опредѣленія натрія взято вещества 0,4593 гр., получено NaCl — 0,2235 гр., что составитъ Na — 0,0878 или 19,1%.

На основаніи данныхъ анализа отношеніе между As : O : Na выразится слѣд. числами 3 : 5 : 9, а потому эмпирическій составъ соли будетъ $Na_9As_3O_{17} + 21H_2O$.

Получено:		Выслено по теоріи для прив. формулы.	
Na	19,1%	Na	19,1
As	20,6	As	20,7
O	7,4 — 7,56	O	7,4.

Къ хлористому барію и хлористому кальцію полученная мною соль относится такъ же, какъ и Na_3PO_6, а именно при прибавленіи къ раствору $Na_9As_3O_{17}$ хлористыхъ барія и кальція получаются осадки, которые не содержатъ перекиси водорода; послѣдняя находится въ фильтратѣ.

Изъ воднаго раствора соли эфиръ извлекаетъ перекись водорода. Слѣдовательно $Na_9As_3O_{17}$ относится къ водѣ подобно тому, какъ Na_3PO_6.

По аналогіи съ фосфорнокислыми солями, описанными мною въ предыдущей статьѣ, можно дать соли $Na_9As_3O_{17} + 21H_2O$ слѣд. строеніе:

$$2\ \begin{matrix} NaO_2 \searrow \\ NaO_2 \rightarrow AsO \\ NaO \nearrow \end{matrix} + \begin{matrix} NaO_2 \searrow \\ NaO \rightarrow AsO \\ NaO \nearrow \end{matrix} + 21H_2O.$$

По этой формулѣ эта соль представляетъ соединеніе перекиси натрія съ мышьяковой кислотой. Принимая во вниманіе, что эта соль при раствореніи въ водѣ образуетъ свободную H_2O_2, можно ее разсматривать, какъ гидратъ $3Na_3AsO_4 + 21H_2O$, въ которомъ 5 частицъ воды замѣщены 5 частицами H_2O_2, т. е.

$$(3Na_3AsO_4 + 5H_2O_2) + 16H_2O.$$

Это изслѣдованіе произведено въ лабораторіи проф. П. Г. Меликова.

Одесса. 27-го февраля 1902 г.

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

О непримѣнимости фракціонированнаго сжиганія водорода по способу Винклера при изслѣдованіи натуральнаго газа.

К. Харичкова.

Для опредѣленія водорода совмѣстно съ метаномъ, Винклеръ предлагаетъ пропускать газовую смѣсь, въ присутствіи достаточнаго количества воздуха, черезъ слабо накаленный палладированный азбестъ, при чемъ водородъ сгораетъ, а метанъ, какъ имѣющій высшую температуру сгоранія, остается неизмѣннымъ. Тотъ же методъ рекомендуется при изслѣдованіи натуральнаго газа.

Въ текущемъ году я предпринялъ изученіе состава натуральнаго газа Грозненскихъ нефтяныхъ мѣсторожденій, при чемъ пытался пользоваться способомъ Винклера въ виду того, что выполненный мною раньше анализъ Грозненскаго газа изъ «сухой» скважины показалъ присутствіе 35% водорода; при этомъ сгораніе шло вполнѣ гладко, такъ что не было основанія заподозрить присутствіе другихъ углеводородовъ, кромѣ метана. По даннымъ разныхъ изслѣдователей натуральный газъ многихъ мѣстностей Россіи и Америки содержитъ большій или меньшій процентъ водорода.

Не такъ однакоже протекаетъ опытъ, если имѣется газъ не изъ сухихъ, а изъ нефтеносныхъ скважинъ. При сожиганіи его по способу Винклера, послѣ предварительнаго поглощенія углекислоты, тяжелыхъ углеводородовъ и окиси углерода соотвѣтствующими реагентами, происходитъ непрерывное образованіе углекислоты, что въ свою очередь доказываетъ присутствіе въ натуральномъ газѣ углеводорода, сгорающаго при условіяхъ, весьма близкихъ къ сгоранію водорода посредствомъ палладированнаго азбеста.

Всего вѣроятнѣе было предположить, что это обстоятельство обусловливается присутствіемъ высшихъ предѣльныхъ углеводородовъ въ парообразномъ состояніи, начиная съ C_4, и не только нормальныхъ, но и другихъ изомерныхъ рядовъ, отношеніе которыхъ къ палладированному азбесту при температурѣ, соотвѣтствующей температурѣ сгоранія водорода, еще не было изучено.

Хотя путемъ перегонки различныхъ низкокипящихъ перегоновъ (нефтяныхъ эфировъ) изъ завода Владикавказской желѣзной дороги удалось получить малое количество фракціи, кипящей въ

предѣлахъ 13°—20°, но выдѣленныя отсюда болѣе дробныя фракціи, какъ показалъ элементарный анализъ, не удовлетворяли условіямъ отдѣльныхъ индивидуумовъ, а представляли смѣсь C_4H_{10} и C_5H_{12}. Гораздо легче было оперировать съ нѣкоторыми болѣе высшими фракціями.

Какъ я показалъ въ одномъ изъ моихъ прежнихъ сообщеній, относящихся къ характеристикѣ Грозненской нефти, фракція отъ 26° до 36° въ болѣе мелкихъ подраздѣленіяхъ (на двухградусныя фракціи) представляетъ почти одинаковую плотность пара. Эта фракція, соотвѣтствующая изопентану [1]), была очищена дымящей сѣрной кислотой для удаленія этиленовыхъ углеводородовъ и могущихъ быть слѣдовъ бензола и затѣмъ перегнана нѣсколько разъ теплотою руки съ дефлегматоромъ Глинскаго. Однимъ изъ моихъ сотрудниковъ приготовлено нѣсколько смѣсей въ различной пропорціи водорода и паровъ изопентана. При этомъ оказалось, что смѣсь 10% H и 90% паровъ C_5H_{12} послѣ двукратнаго пропусканія черезъ палладированный азбестъ, разбавленная воздухомъ 1 на 5, даетъ 3,4 к. с. CO_2; 2) 48 ч. H и 52 ч. C_5H_{12} при тѣхъ же условіяхъ даютъ 7,4 к. с. CO_2; 3) 94 ч. H и 6 ч. C_5H_{12} при тѣхъ же условіяхъ даютъ 1,8 к. с. CO_2.

Отсюда можно видѣть, что изопентанъ сгораетъ при тѣхъ же условіяхъ, какъ и водородъ и потому способъ Винклера не пригоденъ для опредѣленія водорода въ натуральномъ газѣ, могущемъ всегда содержать примѣсь паровъ пентановъ и бутановъ, которые, примѣшанные къ метану и другимъ составнымъ частямъ натуральнаго газа, какъ показываетъ опытъ, не сгущаются въ жидкость, если количество этихъ паровъ незначительно.

Раньше, чѣмъ коснуться вопроса о систематическомъ ходѣ анализа при изслѣдованіи натуральнаго газа (что составитъ предметъ особаго доклада), замѣчу, что этотъ вопросъ едва ли упростится измѣненіемъ предварительнаго поглощенія паровъ углеводородовъ спиртомъ, принимая во вниманіе сложность этой смѣси. Въ дальнѣйшихъ опытахъ изыскиваются другіе способы.

Относительно газовъ Апшеронскаго полуострова имѣются очень старыя данныя Шмидта, который нашелъ въ одномъ образцѣ 0,98% H_4; 93,09% CH_4; 0,93% CO_2; 0,49% N и 3,26% тяжелыхъ углеводородовъ.

Такъ какъ нельзя ручаться, что и эта проба газа взята изъ сухой скважины, то не только этотъ единственный анализъ Бакин-

---

[1]) Вѣроятно этилизопропилъ.

скаго газа, но и многіе другіе подобные же анализы заслуживаютъ очень мало довѣрія.

Въ текущемъ году изученіе состава натуральнаго газа какъ Грозненскаго, такъ и Бакинскихъ мѣсторожденій, предпринято мною въ связи съ вопросомъ о выясненіи причинъ самовоспламененія газовъ нефтяныхъ скважинъ и грязевыхъ вулкановъ, примѣнительно къ программѣ учрежденной при Терскомъ отдѣленіи Императорскаго Техническаго Общества спеціальной коммиссіи. Наблюденія на мѣстахъ выдѣленія газа (для рѣшенія вопроса о присутствіи легко измѣняющихся составныхъ частей) производятся нѣкоторыми изъ гг. членовъ коммиссіи на Грозненскихъ нефтяныхъ промыслахъ и въ Баку.

Грозный.

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

О нефти изъ Ферганской области.

К. Харичкова.

Туркестанскія нефтяныя мѣсторожденія и въ частности мѣсторожденія въ Ферганской области обращаютъ на себя въ послѣднее время взоры предпринимателей. Но въ литературѣ не имѣется никакихъ данныхъ объ отличительныхъ особенностяхъ Ферганской нефти.

Въ одной изъ нашихъ давнихъ работъ мы указывали на замѣчательную закономѣрность въ отношеніи географическаго распространенія различныхъ типовъ нефти, въ силу которой нефть извѣстнаго класса встрѣчается въ строго опредѣленномъ районѣ. Тамъ-же мы указывали, что всѣ мѣсторожденія на востокъ отъ Каспійскаго моря даютъ нефть, богатую параффиномъ, обнимающую спеціальный бассейнъ Арало-Каспійскій.

Всѣ эти выводы нашли полное подтвержденіе при изслѣдованіи нефти изъ мѣстности Ляканы Андижанскаго у., Ферганской области; образецъ этой нефти мнѣ любезно былъ доставленъ горнымъ инженеромъ Марковскимъ.

То обстоятельство, что нефть Закаспійскихъ мѣсторожденій богата параффиномъ, веществомъ весьма цѣннымъ, а остатки ея не представляютъ мазута въ привычномъ смыслѣ этого слова, служитъ

достаточнымъ опроверженіемъ для развиваемаго нѣкоторыми органами слишкомъ поспѣшнаго взгляда на эту нефть, какъ на топливо для будущей великой среднеазіатской желѣзной дороги.

Излѣдованная мною нефть имѣла удѣльный вѣсъ 0,8615 и начальную температуру кипѣнія 99°; при перегонкѣ давала слѣдующія фракціи:

1 фр.	100°—150°	0,5%	уд.	в.	0,720	тем.	всп.	
2 »	150°—270°	23,8%	»	»	0,7911	»	»	23°
3 »	270°—300°	8,3%	»	»	—	»	»	—
Остатокъ . . .		62,8%	»	»	0,902	»	»	125°
Потеря . . .		3,6%	»	»	—	»	»	—

Фракція № 3 была очищена $1^1/_2$ % сѣрной кислотой и избыткомъ щелочи, при чемъ получился весьма доброкачественный керосинъ чайнаго цвѣта. Вообще нефть изъ Ляканъ даетъ небольшой выходъ керосина, довольно низкаго качества.

Остатки при сравнительно низкомъ удѣльномъ вѣсѣ имѣютъ консистенцію мази. Послѣ очистки ихъ сѣрной кислотой и фильтраціи черезъ костяной уголь получается вазелинъ хорошаго качества, годный какъ для фармацевтическихъ цѣлей, такъ и для смазки. Мнѣ кажется, что на фабрикацію этого продукта и должно быть обращено существенное вниманіе при обработкѣ описываемой нефти, принимая во вниманіе большой спросъ на смазывающіе матеріалы высокой вязкости.

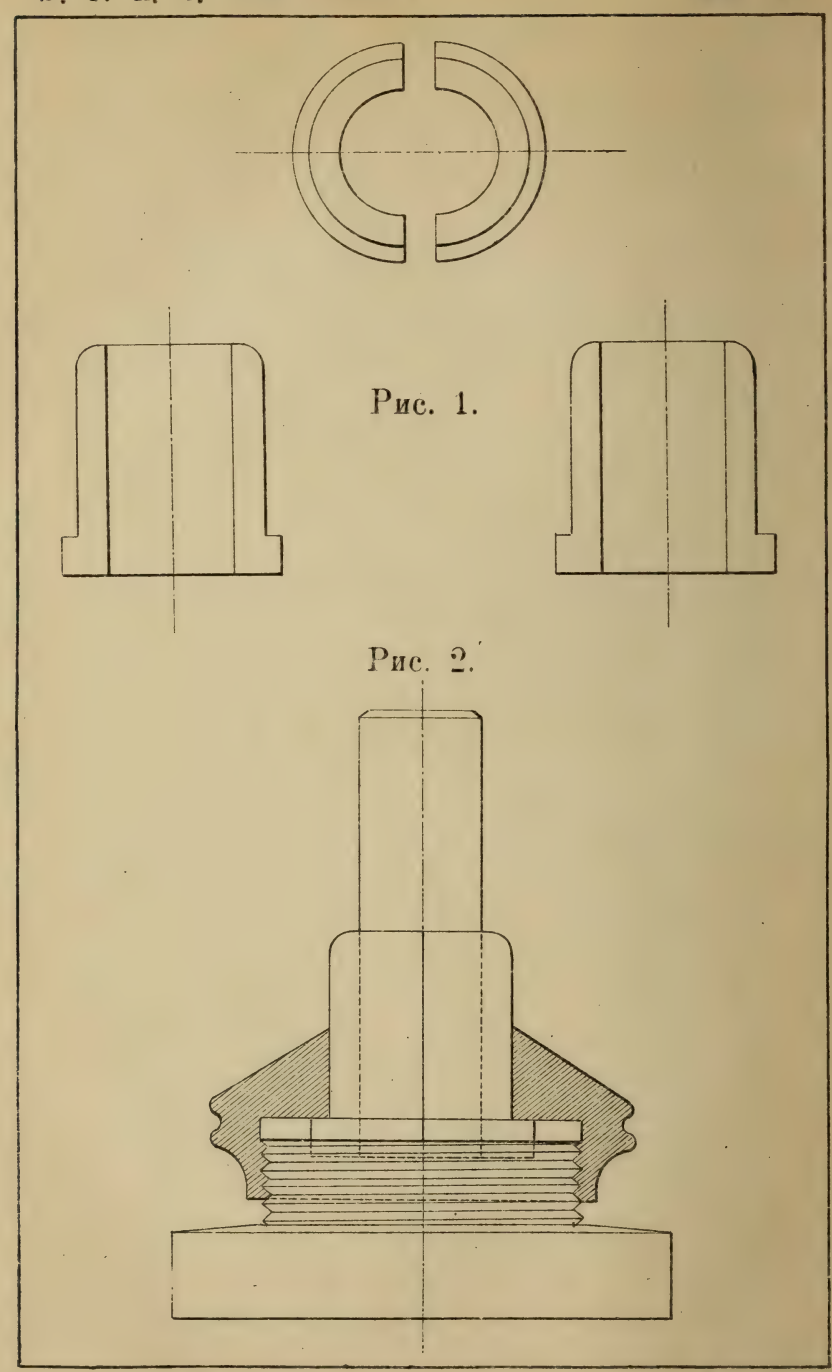
Въ болѣе тѣсныхъ предѣлахъ фракціонировка Ферганской нефти представится въ слѣдующемъ видѣ:

1	фр.	до	100°	0,5%	уд.	в.	
2	»	»	100°—120°	1,4%	»	»	0,7255
3	»	»	120°—140°	3,3%	»	»	0,7296
4	»	»	140°—160°	3%	»	»	0,7561
5	»	»	160°—180°	4,5%	»	»	0,7701
6	»	»	180°—200°	2,9%	»	»	0,7830
7	»	»	200°—220°	2,4%	»	»	0,7840
8	»	»	220°—240°	4,4%	»	»	0,7913
9	»	»	240°—260°	3,5%	»	»	0,8158
10	»	»	260°—280°	6,4%	»	»	0,8307
11	»	»	280°—300°	5%	»	»	0,8340.

Всѣ почти погоны получаются съ сильнымъ запахомъ сѣрнистаго водорода. Для объясненія этого факта предпринято опредѣленіе сѣры по способу Лидова.

Сѣры оказалось 0,57% — цифра весьма высокая.

Параффина найдено 2,6% (опредѣленіе производилось по спо-



Къ статьѣ В. Иванова

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

собу Жукова и Пантюхова, описанному въ «Вѣстн. Жир. Вещ.» за 1900 годъ).

Какъ видно изъ результатовъ дробной перегонки, въ описываемой нефти очень мало бензина.

Трудно однакоже предполагать, чтобы свѣжая нефть не содержала фракціи, кипящей до 100°. Вѣроятно, въ данномъ случаѣ сказались результаты дальности разстоянія отъ мѣста добычи до лабораторіи въ Грозномъ, при чемъ трудно избѣжать вывѣтриванія.

По всѣмъ признакамъ нефть изъ Ляканъ весьма сходна и даже почти тождественна Челекенской нефти 1-го типа, т. е. богатаго параффиномъ (описаннаго мною въ 1895 г.).

Разработка нефти въ мѣстности Ляканы, откуда взята проба, ведется примитивными способами посредствомъ колодцевъ. Не менѣе примитивна переработка, состоящая въ отгонкѣ низко кипящей фракціи и утилизаціи остатка для подмѣси къ асфальту или въ видѣ сапожнаго вара.

Въ годъ добывается такой нефти около 10000 пудовъ.

Грозный, 10-го февраля 1901 г.

Новая форма ступки Абиха.

В. Н. Иванова.

Всѣ, кому приходится работать съ минералами и измельчать ихъ для анализа въ стальной ступкѣ Абиха, отлично знаютъ, что достаточно малѣйшей крупинкѣ попасть между пестикомъ и ступкой, чтобы мучиться въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ надъ выниманіемъ пестика, а иногда это прямо-таки невозможно сдѣлать. Для того, чтобы устранить это неудобство, я предлагаю слѣдующую форму ступки, которая отличается отъ обыкновенной тѣмъ, что цилиндрическая часть ступки у меня не представляетъ цѣлаго, а состоитъ изъ двухъ частей (рис. 1 и общій видъ на рис. 2 табл. V). Такимъ простымъ измѣненіемъ достигается то, что при всякомъ засореніи достаточно отвинтить кольцо: обѣ части легко отдѣляются, освобождаютъ пестикъ и измельченный минералъ и легко очищаются; поэтому ступка даетъ превосходные результаты по сравненію съ обыкновенной. Ступка дѣлается изъ стали и всѣ части хорошенько пригоняются; кольцо же дѣлается съ небольшими закраинами, показанными на рис. 2.

Центральная лабораторія Тентелевскаго Химическаго завода.

Изъ лабораторіи неорганической и физической химіи Московскаго Университета.

О циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ.

(Статья вторая).

А. Сабанѣева и М. Прозина.

(Получена 21-го февраля 1902 г.).

Въ предшествовавшей статьѣ [1]), которая имѣла характеръ предварительнаго сообщенія, мы старались доказать, что продуктомъ реакціи четырехбромистаго ацетилена и анилина въ присутствіи спиртоваго ѣдкаго кали при извѣстныхъ условіяхъ сперва получается особый циклическій изонитрилъ. Этотъ фенилдикарбиламинъ, весьма непостоянный, легко окисляющійся на воздухѣ и обладающій громадною способностью къ присоединенію другихъ веществъ, еще не полученъ нами въ совершенно чистомъ состояніи, но зато изслѣдованъ и опредѣленъ цѣлый рядъ продуктовъ его соединенія съ сѣрою, кислородомъ, анилиномъ и проч., что все вмѣстѣ взятое не оставляетъ никакого сомнѣнія въ его составѣ и химическомъ характерѣ. Съ настоящей статьи начинается изложеніе нѣкоторыхъ деталей, касающихся изучаемой нами реакціи.

Полученіе и свойства ацетилентрифенилтріамина. Хотя ацетилентрифенилтріаминъ описанъ уже давно [2]), тѣмъ не менѣе здѣсь нужно указать на тѣ дополненія и поправки, которыя были сдѣланы впослѣдствіе, тѣмъ болѣе, что это вещество было первое выдѣленное при реакціи четырехбромистаго ацетилена и анилина въ присутствіи спиртоваго ѣдкаго кали и не мало послужило для уясненія всего химическаго процесса.

Эльбсъ и Нейманъ [3]), изслѣдуя дѣйствіе анилина на четырехбромистый ацетиленъ, добытый изъ карбида, не получали при этомъ ацетилентрифенилтріамина. Они полагаютъ, что это противорѣчіе происходитъ или отъ того, что они производили реакцію въ другихъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 230 (*1901*).
[2]) Lieb. Ann. 178, 125 (*1875*).
[3]) K. Elbs und J. Newmann. J. pr. Chem. 58, 247 (*1898*).

условіяхъ или оттого, что при работѣ Сабанѣева четырехбромистый ацетиленъ былъ приготовленъ другимъ путемъ и содержалъ примѣси. Конечно, это недоразумѣніе произошло отъ невнимательнаго чтенія описанія самой реакціи, гдѣ сказано, что ацетилентрифенилтріаминъ получается изъ четырехбромистаго ацетилена и анилина въ присутствіи спиртоваго ѣдкаго кали, между тѣмъ какъ они ограничились нагрѣваніемъ только двухъ первыхъ веществъ, исключивъ почему-то спиртовое ѣдкое кали, и, конечно, не получили требуемаго продукта.

Первоначально ацетилентрифенилтріаминъ получался приливаніемъ спиртоваго раствора ѣдкаго кали (4 молек.) къ смѣси четырехбромистаго ацетилена (1 молек.) и анилина (2 молек.). Реакція идетъ при этомъ энергично съ выдѣленіемъ бѣлаго дыма ѣдкаго запаха. По окончаніи реакціи спиртъ отгонялся, остатокъ обрабатывался водою и нерастворимое масло отжималось на воронкѣ насосомъ. При этомъ получался очень окрашенный смолистыми веществами продуктъ, который для очистки нужно было 6 — 7 разъ перекристаллизовать изъ кипящаго спирта. Выходы иногда достигали 15%—20% теоретическаго, иногда менѣе; случалось даже, что и вовсе не получалось кристаллическаго продукта.

Въ послѣднее время цѣлымъ рядомъ опытовъ нами были опредѣлены точнѣе условія, при которыхъ четырехбромистый ацетиленъ реагируетъ съ анилиномъ въ указанномъ направленіи.

Если къ кипящему раствору спиртоваго ѣдкаго кали приливать смѣсь четырехбромистаго ацетилена и анилина, то ацетилентрифенилтріамина вовсе не образуется. Реакція происходитъ только между ѣдкимъ кали и бромюромъ, причемъ получаются, смотря по относительному количеству веществъ и концентраціи раствора: трибромэтиленъ (C_2HBr_3), бромоуксусный эфиръ, дибромвиниловый эфиръ [1]), пербромэтиленъ, ацетиленъ, бромацетиленъ и другіе продукты, которые могутъ образоваться изъ $C_2H_2Br_4$ и спиртоваго раствора ѣдкаго кали. Реакція эта подробно описана Нефомъ [2]). Анилинъ вступаетъ въ реакцію съ четырехбромистымъ ацетиленомъ приблизительно только при температурѣ ниже 60°, но и тогда обѣ эти сложныя реакціи (между $C_2H_2Br_4$, KOH съ одной стороны и $C_2H_2Br_4$, C_6H_7N съ другой) идутъ параллельно, причемъ первая реакція всегда является преобладающей. Эти условія почти тождественны съ наивы-

---

[1]) А. Сабанѣевъ. Ж. Р. Х. О. 17, (1), 173 (*1885*).

[2]) Nef, Lieb. Ann. 298, 340 (*1897*).

годнѣйшими условіями полученія обыкновеннаго фенилкарбиламина, какъ они описаны Нефомъ [1]). Это и понятно, потому что и здѣсь сперва образуется фенилдикарбиламинъ, который, соединяясь съ анилиномъ, образуетъ ацетилентрифенилтріаминъ

$$C_2NC_6H_5 + 2C_6H_7N = C_2H_2(NHC_6H_5)_2NC_6H_5$$

Мы опишемъ здѣсь подробно тотъ пріемъ, при которомъ получались наибольшіе выходы ацетилентрифенилтріамина.

Исходнымъ матеріаломъ служилъ четырехбромистый ацетиленъ, полученный изъ продажнаго углеродистаго кальція. Впрочемъ, сначала употреблялся чистый перегнанный подъ уменьшеннымъ давленіемъ четырехбромистый ацетиленъ и даже трибромэтиленъ (162°—164°), но это оказалось излишнимъ. Гораздо выгоднѣе брать прямо четырехбромистый ацетиленъ, какъ онъ получается насыщеніемъ брома ацетиленомъ, полученнымъ изъ карбида. Газъ при этомъ очищался пропусканіемъ черезъ растворъ ѣдкаго натра и черезъ растворъ двухромокислаго калія, подкисленный сѣрною кислотою.

Къ раствору 190 гр. ѣдкаго кали въ 400 куб. сант. спирта (99%) медленно приливаютъ по каплямъ растворъ 50 куб. сант. четырехбромистаго ацетилена и 160 куб. сант. анилина. При этомъ требуется охлажденіе холодною водою; во всякомъ случаѣ дно сосуда не должно замѣтно разогрѣваться.

Если не въ началѣ, то въ срединѣ происходитъ выдѣленіе ѣдкихъ, дымящихъ, противно пахнущихъ паровъ, которые иногда производятъ вспышку, хотя безъ пламени и совершенно безопасную. Верхняя часть сосуда разогрѣвается, на ней появляется бѣлый или болѣе или менѣе окрашенный налетъ, образующійся вслѣдствіе окисленія выдѣляющихся паровъ, которые содержатъ фенилдикарбиламинъ и отчасти немного бромацетилена. Эти явленія служатъ признакомъ, что реакція идетъ надлежащимъ образомъ. Смѣсь оставляютъ стоять въ холодной водѣ нѣсколько часовъ, затѣмъ приливаютъ $1^1/_2$ литра воды. Выдѣлившееся при этомъ тяжелое масло на другой день отчасти застываетъ. Образовавшіеся кристаллы отжимаютъ насосомъ на воронкѣ. Для очищенія достаточно разъ или два перекристаллизовать ихъ изъ горячаго спирта или бензола. Такимъ образомъ получается до 40 граммовъ чистаго ацетилентрифенилтріамина, т. е. выходъ болѣе 30% теоретическаго, считая на четырехбромистый ацетиленъ.

---

[1]) Lieb. Ann. **270**, 274 (*1892*).

Ацетилентрифенилтріаминъ кристаллизуется въ нѣжныхъ шелковистыхъ легкихъ иглахъ. Онъ нерастворимъ въ водѣ, очень мало въ холодномъ спиртѣ, болѣе въ горячемъ спиртѣ, бензолѣ, хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ. Анилинъ на холоду почти не растворяетъ амина, но значительно при нагрѣваніи.

Кислоты щавелевая, уксусная, винная, слабая сѣрная, азотная, сѣрнистая и очень слабая соляная кислота растворяютъ его, образуя соли, которыя разлагаются болѣе или менѣе въ водныхъ растворахъ, еще скорѣе при нагрѣваніи. Хлористоводородная соль легко выдѣляется въ видѣ мелко кристаллическаго осадка дымящею соляною кислотою. Щелочи изъ свѣжеприготовленнаго раствора выдѣляютъ неизмѣненный аминъ, а изъ нагрѣтаго анилинъ.

Ацетилентрифенилтріаминъ [1]) начинаетъ темнѣть и потомъ спекаться ранѣе 160° и весь расплавляется около 170°. При охлажденіи не сполна затвердѣваетъ въ окрашенную массу.

0,2010 гр. вещ. дали 0,5888 гр. CO_2 и 0,1194 H_2O.
0,1840 » » » 22 куб. сант. N (13°, 752 мм.).
$C_{20}H_{19}N_3$ вычислено C 79,73; H 6,31; N 13,95
найдено » 79,80; » 6,60; » 13,97
0,2192 гр. вещ. дали 0,1678 AgCl.
$C_{20}H_{19}N_3 2HCl$ вычислено: Cl 18,94
найдено: » 18,91.

Хлористоводородная соль получена раствореніемъ амина въ очень разведенной соляной кислотѣ и осажденіемъ дымящею соляною кислотою. Она высушена въ эксикаторѣ надъ сѣрною кислотою и известью.

0,3552 гр. хлороплатината, мало растворимаго въ водѣ, полученнаго изъ этой хлористоводородной соли, дали 0,0645 гр. Pt.
$(C_{20}H_{19}N_3 2HCl)_2 PtCl_4$ вычислено Pt, 17,94
найдено » 18,15

Ацетилентрифенилтріаминъ получается также изъ трибромэтилена и двубромистаго ацетилена.

Реакціи идутъ такимъ же образомъ и при подобныхъ же условіяхъ, по крайней мѣрѣ получаются тѣ же главные продукты и замѣчаются тѣ же явленія. Это установлено было цѣлымъ рядомъ сравнительныхъ опытовъ, изъ которыхъ для примѣра приводятся слѣдующіе:

---

[1]) Примѣчаніе. Въ первоначальной статьѣ (Lieb. Ann., 178, 125) температура плавленія ошибочно показана 190°, составъ HCl—соли —$C_{20}H_{19}N_3HCl$, а хлороплатината $(C_{20}H_{19}N_3)_2H_2PtCl_6$; должно быть: 170°; $C_{20}H_{19}N_3 2HCl$; $(C_{29}H_{19}N_3 2HCl)_2PtCl_4$.

*

1) Къ раствору 19 граммовъ ѣдкаго кали въ 70 куб. сант. абсолютнаго спирта прибавлялось понемногу при надлежащемъ охлажденіи смѣсь 5 куб. сант. четырехбромистаго ацетилена и 16 куб. сант. анилина. По окончаніи реакціи все разбавлено водою. Послѣ 1—2 сутокъ выдѣлившіеся изъ маслянистой части кристаллы отжаты и высушены. Они почти безцвѣтны. Ихъ получилось 2,5 граммовъ, т. е. выходъ около 20°/₀ теоретическаго количества.

2) Такимъ же образомъ изъ 5 куб. сант. трибромэтилена, 14 куб. сант. анилина и 19 гр. ѣдкаго кали получено сухого, хотя окрашеннаго продукта около 4 гр., т. е. выходъ болѣе 30°/₀ теоретическаго.

3) Изъ 5 куб. сант. двубромистаго ацетилена, 11,3 куб. сант. анилина и 13,3 гр. ѣдкаго кали получено 1,4 гр. кристаллическаго продукта, слѣдовательно около 12°/₀ теоретическаго количества.

Ацетилентрифенилтріаминъ изъ C_2HBr_3: начинаетъ темнѣть и спекаться около 159°, окончательно расплавляется при 170°, застываетъ не сполна въ окрашенную массу.

1) 0,1958 гр. вещ. дали 0,5708 гр. CO_2 и 0,1174 гр. H_2O.
2) 0,2151 гр. вещ. дали 26,7 куб. сант. N (20°, 755 мм.).

$C_{20}H_{19}N_3$ вычислено C 79,73; H 6,31; N 13,95
найдено » 79,50; » 6,66; » 14,11

Изъ 0,2995 гр. хлороплатината получено Pt 0,054.

$(C_{20}H_{19}N_32HCl)_2PtCl_4$. Вычислено Pt 17,94
Найдено » 18,05.

Ацетилентрифенилтріаминъ, полученный изъ $C_2H_2Br_2$: начинаетъ окрашиваться около 155°, размягчается около 165° и сполна расплавляется при 171°. Какъ и въ предшествовавшихъ случаяхъ вещество при плавленіи отчасти разлагается.

1) 0,1050 гр. вещ. дали 0,3065 гр. CO_2 и 0,065 гр. H_2O.
2) 0,1800 гр. вещ. дали 22,4 куб. сант. N (22°; 750 мм.).

$C_{20}H_{19}N_3$ вычислено C 79,73; H, 6,31; N 13,95
найдено » 79,61; » 6,71; » 14,00.

0,2819 гр. хлороплатината дали 0,0510 г Pt.

$(C_{20}H_{19}N_32HCl)_2PtCl_4$ вычислено Pt 17,94
найдено » 18,10.

Эти данныя вполнѣ доказываютъ тождественность продуктовъ, полученныхъ этими тремя способами.

Ацетилентрифенилтріаминъ является уже вторичнымъ продуктомъ, сначала получается особый циклическій изонитрилъ, фенилдикарбиламинъ, который соединяясь съ анилиномъ и даетъ циклическій амидинъ—ацетилентрифенилтріаминъ. (Это пер-

воначально данное названіе, хотя и не совсѣмъ правильно, но удержано пока для краткости). Образованіе дикарбиламина выражается слѣдующими уравненіями

$$C_2H_2Br_4 + NH_2C_6H_5 = C_2NC_6H_5 + 4HBr$$
$$C_2HBr_3 + NH_2C_6H_5 = C_2NC_5H_5 + 3HBr$$

образованіе фенилдикарбиламина изъ двубромистаго ацетилена требуетъ нѣкотораго поясненія, данныя для котораго находятся въ предшествовавшихъ работахъ А. Сабанѣева [1]). Какъ извѣстно, дѣйствіемъ спиртового ѣдкаго кали двубромистый ацетиленъ, смотря по условіямъ, даетъ C_2H_2 или C_2HBr или смѣсь ихъ. Сперва образуется бромацетиленъ, который отнимаетъ бромъ у двубромистаго ацетилена и переходитъ въ C_2HBr_3

$$C_2HBr + C_2H_2Br_2 = C_2HBr_3 + C_2H_2$$

Трибромэтиленъ не былъ выдѣленъ при этой реакціи, потому что онъ тотчасъ реагируетъ со спиртомъ и даетъ бромэфиръ $C_2HBr_2(OC_2H_5)$. Этого послѣдняго всегда получается тѣмъ болѣе, чѣмъ менѣе образуется бромацетилена. Въ присутствіи же анилина трибромэтиленъ частью реагируетъ вышеуказаннымъ образомъ и даетъ фенилдикарбиламинъ. Вообще можно сказать, что $C_2H_2Br_4$ и $C_2H_2Br_2$ дѣйствіемъ ѣдкаго кали переходятъ въ C_2HBr_3, который уже съ анилиномъ образуетъ изонитрилъ. Реакція съ трибромэтиленомъ является типическою и вполнѣ аналогична образованію обыкновенныхъ изонитриловъ изъ хлороформа и первичныхъ аминовъ:

$$CHCl_3 + NH_2R = CNR + 3HCl$$
$$C_2HBr_3 + NH_2R = C_2NR + 3HBr$$

Изонитрилы присоединяютъ первичные амины и даютъ такъ называемые формамидины:

$$CNR + NH_2R = C\begin{cases} H \\ =NR \\ NHR \end{cases}$$

Совершенно подобнымъ образомъ дикарбиламины, соединяясь съ первичными аминами, образуютъ особые циклическіе амидины:

$$\begin{matrix} C \\ ||| \\ C \end{matrix} > NR + \begin{matrix} HNHR \\ \\ HNHR \end{matrix} = \begin{matrix} CH.NHR \\ | >NR \\ CH.NHR \end{matrix}$$

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 17, 171 (*1885*). См. также Nef. Lieb. Ann. 298, 334 (*1897*).

Четырехбромистый ацетиленъ (а также $C_2H_2Br_2$ и C_2HBr_3) вступаютъ въ реакцію, конечно, не только съ анилиномъ, но и съ другими аминами.

О продуктахъ, полученныхъ съ толуидиномъ, бензиламиномъ и другими ароматическими и жирными аминами будетъ послѣдовательно сообщено въ непродолжительномъ времени.

Изъ лабораторіи неорганической и физической химіи Московскаго Университета.

О циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ [1]).

(*Статья третья*).

А. Сабанѣева и М. Прозина.

Какъ извѣстно, фенилкарбиламинъ (фенилизоціанидъ), получаемый изъ хлороформа и анилина дѣйствіемъ спиртового ѣдкаго кали, легко соединяется съ сѣрою и даетъ фенилогорчичное масло (тіокарбанилъ), которое въ свою очередь можетъ присоединять къ себѣ еще анилинъ и образовать тіокарбанилидъ:

$$CHCl_3 + H_2NC_6H_5 = 3HCl + CNC_6H_5 \text{ (фенилкарбиламинъ)}$$
$$CNC_6H_5 + S = SCNC_6H_5 \text{ (фенилогорчичное масло)}$$
$$SCNC_6H_5 + NH_2C_6H_5 = SC(NHC_6H_5)_2 \text{ (тіокарбанилъ).}$$

Аналогично этому изъ трибромэтилена (или четырехбромистаго ацетилена) и анилина при дѣйствіи спиртоваго ѣдкаго кали образуется фенилдикарбиламинъ, который присоединяя сѣру даетъ диоксанилъ, а этотъ послѣдній соединяясь съ анилиномъ превращается въ дитіооксанилидъ:

$$C_2HBr_3 + H_2NC_6H_5 = 3HBr + C_2NC_6H_5 \text{ (фенилдикарбиламинъ)}$$

$$\left.\begin{matrix} C \\ ||| \\ C \end{matrix}\right> NC_6H_5 + S_2 = \left.\begin{matrix} SC \\ | \\ SC \end{matrix}\right> NC_6H_5 \text{ (дитіооксанилъ)}$$

$$\left.\begin{matrix} SC \\ | \\ SC \end{matrix}\right> NC_6H_5 + NH_2C_6H_5 = \begin{matrix} SC.NHC_6H_5 \\ | \\ SC.NHC_6H_5 \end{matrix} \text{ (дитіооксанилидъ).}$$

---

[1]) Предшествовавшія статьи см. Ж. Р. Х. О. 33 (1) 230 (*1091*) и др., а также: Bull. Soc. Chim. [3] 25 823 (*1901*).

Изъ этихъ трехъ веществъ раньше извѣстенъ былъ только дитіооксанилидъ, описанный Валлахомъ [1]).

Онъ полученъ былъ дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на оксанилидъ и обработкою образующагося при этомъ хлорюра сѣрнистымъ водородомъ. Это длинныя золотистожелтыя иглы, плавящіяся при 133°. Голлеманъ [2]) описалъ подробнѣе способъ добыванія этого вещества и изслѣдовалъ дѣйствіе на него гидроксиламина.

Вейтъ [3]) еще давно показалъ, что при дѣйствіи сѣры, анилина, хлороформа и спиртоваго ѣдкаго кали образуется тіокарбанилидъ. Слѣдуя въ главныхъ чертахъ этимъ указаніямъ и замѣнивъ только хлороформъ трибромэтиленомъ (или четырехбромистымъ ацетиленомъ), мы получили настолько значительное количество дитіооксанилида, что этотъ пріемъ можетъ служить хорошимъ и выгоднымъ способомъ его полученія.

Одинъ изъ опытовъ, давшій наиболѣе удовлетворительный результатъ, былъ слѣдующій:

Къ 62 гр. ѣдкаго кали, раствореннаго въ 340 куб. сант. спирта (99%), приливалась мало-по-малу смѣсь 23,6 куб. сант. четырехбромистаго ацетилена съ 40 куб. сант. анилина; по окончаніи реакціи прибавлено 56 гр. сѣрнаго цвѣта и все нагрѣвалось $1^1/_2$—2 часа на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ. На другой день смѣсь разбавлена 1800 куб. сант. воды; растворимыя и нерастворимыя въ водѣ части тотчасъ раздѣлены и изслѣдованы каждая отдѣльно.

A) Нерастворимая часть состоитъ изъ твердыхъ веществъ и пропитывающаго ихъ бураго масла, которое отжимается на фильтрѣ насосомъ. Твердый остатокъ настаиваютъ съ небольшимъ количествомъ холоднаго спирта для удаленія смолистыхъ веществъ, а затѣмъ извлекаютъ горячимъ спиртомъ, изъ котораго по охлажденіи выдѣляются золотистыя иглы. Въ приборѣ Аншютца и Шульца эти иглы, очищенныя кристаллизаціей изъ кипящаго спирта, плавились при 135°—136°, а въ открытомъ стаканчикѣ (слѣдовательно безъ поправки) при 133°—134°.

По Валлаху и Голлеману дитіооксанилидъ плавится при 133°. Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

---

[1]) O. Wallach. Berl. Ber. 13, 527 (*1880*).
[2]) A. F. Holleman. Rec. trav. Chim. Pays. Bas. 12, 290 (*1893*).
[3]) W. Weith. Berl. Ber. 6, 210 (*1873*).

0,205 гр. вещ. дали 0,4637 гр. CO_2 и 0,090 гр. H_2O
0,190 » » » 0,3280 » $BaSO_4$
0,1032 » » » 9,3 куб. сант. N (23° и 755 мм.).

$C_{14}H_{12}N_2S_2$ вычислено C—61,8; H—4,4; N—10,3; S—23,5
найдено C—61,6; H—4,8; N—10,2; S—23,6

B) Растворимая въ водѣ часть была обработана слѣдующимъ образомъ: въ жидкость пропускался быстрый токъ углекислаго газа до тѣхъ поръ, пока не образовался грязный, клочковатый, быстро осѣдающій осадокъ, который отфильтровывается и отбрасывается, а къ свѣтлому красноватому фильтрату прибавляютъ 700 куб. сант. слабой соляной кислоты (70 куб. сант. дымящей кислоты 1,19, разбавленной водою до 700 куб. сант.). Тотчасъ же образуется клочковатый, легкоосѣдающій желтооранжевый осадокъ, который вскорѣ отфильтровываютъ. Изъ фильтрата при стояніи выпадаетъ еще осадокъ, но онъ нерѣдко содержитъ значительныя количества свободной соли.

Полученный продуктъ представляетъ смѣсь главнымъ образомъ двухъ веществъ, одного желтаго, зернистаго, мало растворимаго въ эфирѣ и другого темнокраснаго, хорошо растворяющагося въ эфирѣ. Весьма характерно, что оба эти вещества, очень сходныя между собою и повидимому изомеры, при сплавленіи съ анилиномъ даютъ послѣ кристаллизаціи изъ кипящаго спирта золотистые игольчатые кристаллы дитіооксанилида, плавящіеся при 133°.

Опредѣленіе сѣры въ небольшомъ количествѣ очищеннаго посредствомъ эфира краснаго вещества дало число, соотвѣтствующее дитіооксанилу: $C_2S_2NC_6H_5$ вычислено S—32,37, найдено S—31,90.

Ближайшее описаніе свойствъ дитіооксанила и сопровождающихъ его продуктовъ составитъ предметъ отдѣльной статьи.

C) Бурое масло, отжатое отъ нерастворимой въ водѣ части первоначальнаго продукта, было изслѣдовано отдѣльно, причемъ получены довольно цѣнные результаты. Масло это для очистки перегонялось въ парахъ воды и при этомъ дѣлилось на три фракціи. Въ самомъ концѣ перегонки переходили кристаллы, иногда застывавшіе въ холодильникѣ, которые по ближайшему изслѣдованію оказались тетрабромэтиленомъ. Значительная часть, состоящая изъ смолистыхъ веществъ, не перегонялась съ водянымъ паромъ. Фракціи, перегнанныя съ водою, имѣли видъ безцвѣтнаго или слабоокрашеннаго тяжелаго масла, нерастворимаго въ водѣ, и изъ нихъ въ средней фракціи нерѣдко выдѣлялись при стояніи хотя въ незначительномъ количествѣ кристаллы. Это жидкое масло содержитъ бромюры (C_2HBr_3 и др.), а также ѣдкое, легко окисляющееся вещество.

Подъ водою это масло сохраняется почти не измѣняясь, но если слить воду, потомъ тщательно удалить остатокъ ея пропускною бумагою, затѣмъ высушить въ возможно разрѣженномъ пространствѣ въ эксикаторѣ съ сѣрною кислотою, то при впусканіи сухого воздуха замѣчается энергическое окисленіе, рѣзкій дымъ весьма ѣдкаго запаха. Если вещество оставить такимъ образомъ въ эксикаторѣ съ сѣрною кислотою и известью и отъ времени до времени выкачивать и снова впускать воздухъ, то въ сосудѣ остается болѣе или менѣе окрашенное твердое вещество, которое при сравненіи оказалось весьма сходнымъ съ тѣмъ продуктомъ окисленія, который всегда образуется при правильно веденной реакціи четырехбромистаго ацетилена съ анилиномъ въ присутствіи раствора ѣдкаго кали и отлагается въ верхней части сосуда. Было основаніе предполагать, что энергическое окисленіе въ данномъ случаѣ происходило вслѣдствіе присутствія въ маслянистой жидкости свободнаго фенилдикарбиламина $C_2NC_6H_5$, который присоединяя кислородъ переходилъ въ оксанилъ $C_2O_2.NC_6H_5$. Предварительное опредѣленіе азота въ небольшой части очищеннаго посредствомъ абсолютнаго эфира вещества дало довольно согласные результаты. Для окончательнаго же доказательства этого предположенія здѣсь описанъ будетъ одинъ изъ опытовъ, произведенныхъ впрочемъ съ цѣлью выдѣленія свободнаго фенилдикарбиламина.

Къ раствору 31 гр. ѣдкаго кали въ 150 куб. сант. абсолютнаго спирта приливалась постепенно смѣсь 11,8 куб. сант. четырехбромистаго ацетилена съ 20 куб. сант. анилина.

Реакція велась при тѣхъ условіяхъ, которыя подробно описаны въ предшествовавшихъ статьяхъ. По окончаніи реакціи прибавлено 700 куб. сант. воды, изъ которой воздухъ былъ вытѣсненъ угольнымъ ангидридомъ, вся масса извлекалась эфиромъ, который въ свою очередь взбалтывался съ очень слабою соляною кислотою (1 об. дымящей кислоты и 9 об. воды). Затѣмъ эфиръ отгонялся, а остатокъ перегонялся съ парами воды. При всѣхъ этихъ операціяхъ было обращено вниманіе на то, чтобы окисленіе насчетъ кислорода воздуха было возможно меньше и всѣ они производились въ атмосферѣ углекислаго газа. Продукты, полученные при перегонкѣ съ водяными парами, въ общемъ имѣли тѣ же свойства, какъ и описанные въ предшествовавшихъ опытахъ (см. изслѣдованіе бураго масла), окислялись энергично на счетъ кислорода воздуха и въ концѣ концовъ образовалось подобное же твердое вещество при тѣхъ же условіяхъ. Выходъ его послѣ очистки по-

средствомъ абсолютнаго эфира достигаетъ 12% теоретическаго количества. Нижеслѣдующіе анализы несомнѣнно показываютъ, что это вещество есть оксанилъ.

0,2510 гр. вещ. дали 0,5991 гр. CO_2 и 0,0836 гр. H_2O
0,2594 » » » 21 куб. сант. N (19°, 748 мм.).
$C_8H_5O_2N$ вычислено C 65,3; H 3,4; N 9,5
найдено » 65,1; » 3,7; » 9,5

При выпариваніи воднаго раствора этого вещества получаются длинныя блестящія бѣлыя иглы оксаниловой кислоты, плавящіеся при 149° [1]):

$$\begin{matrix} C \\ ||| \\ C \end{matrix} > NC_6H_5 + O_2 = \begin{matrix} OC \\ | \\ OC \end{matrix} > NC_6H_6$$

$$\begin{matrix} OC \\ | \\ OC \end{matrix} > NC_6H_5 + H_2O = \begin{matrix} OCNHC_6H_5 \\ | \\ OC.OH \end{matrix}$$

Въ слѣдующихъ статьяхъ подробнѣе будутъ описаны свойства оксанила и свободнаго фенилдикарбиламина.

Изъ лабораторіи неорганической и физической химіи Московскаго Университета.

О циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ.

(*Статья четвертая*).

А. Сабанѣева и Е. Раковскаго.

Въ предшествовавшихъ статьяхъ подробно изложена реакція между четырехбромистымъ ацетиленомъ (а также трибромэтиленомъ

---

[1]) Здѣсь не мѣшаетъ упомянуть, что при повтореніи этого опыта послѣ выпариванія воднаго раствора оксанила получились кристаллы, которые не плавились даже при 200°. Это недоразумѣніе было разрѣшено литературной справкой, причемъ оказалось, что оксаниловая кислота существуетъ въ двухъ изомерныхъ модификаціяхъ, одна плавится при 149°, а другая не плавится даже при 210°. См. Nef. Lieb. Ann. 275, 295 и Klinger. Lieb. Ann. 184, 265.

и двубромистымъ ацетиленомъ) и анилиномъ въ присутствіи спиртового раствора ѣдкаго кали. Четырехбромистый ацетиленъ подобнымъ же образомъ реагируетъ со многими другими первичными аминами. Здѣсь описаны будутъ нѣкоторыя вещества, полученныя тѣмъ же путемъ изъ паратолуидина.

Къ 9,5 граммамъ ѣдкаго кали, раствореннаго въ 20 куб. сант. абсолютнаго спирта, приливалась постепенно смѣсь 7,5 граммовъ четырехбромистаго ацетилена и 10 гр. паратолуидина. Къ прореагировавшей массѣ прибавлялась вода въ достаточномъ количествѣ для растворенія бромистаго калія и выдѣленія растворенныхъ въ спиртѣ продуктовъ. Осѣвшее при этомъ масло при стояніи вскорѣ затвердѣвало. Оно было отжато, промыто холоднымъ спиртомъ и перекристаллизовано нѣсколько разъ изъ кипящаго алкоголя.

Полученныя такимъ образомъ бѣлоснѣжныя хлопья при нагрѣваніи окрашивались при 132° и плавились около 145°. Этотъ амидинъ легко растворяется въ кислотахъ, образуя соли. Хлористоводородная соль растворима въ водѣ, но не растворима въ соляной кислотѣ и потому легко получается (подобно HCl-соли ацетилентрифенилтріамина) раствореніемъ амидина въ возможно разбавленной соляной кислотѣ и осажденіемъ дымящею хлористоводородною кислотою.

Изъ 0,1445 гр. вещ. получено 0,001 гр. AgCl
$C_{23}H_{25}N_3 2HCl$. Вычислено Cl—17,02
Найдено — 17,10.

Анализъ хлороплатината, полученнаго изъ этой хлористоводо родной соли, далъ слѣдующіе результаты:

0,1342 гр. вещ. дали 0,0238 гр. Pt
0,1889 гр. вещ. дали 1,0336 гр. Pt.
$(C_{23}H_{25}N_3 2HCl)_2PtCl_4$ вычислено Pt—16,66.
$(C_{23}H_{25}H_3HCl)_2PtCl_4$ вычислено Pt—17,71.
Найдено 17,70 и 17,8.

Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что при взаимодѣйствіи четырехбромистаго ацетилена и паратолуидина въ присутствіи спиртоваго ѣдкаго кали при надлежащихъ условіяхъ образуется циклическій амидинъ:

$$C_{23}H_{25}N_3 = \begin{array}{l} C.H.NHC_7H_7 \\ | \quad > NC_7H_7 \\ C.H.NHC_7H_7 \end{array}$$

совершенно аналогичный ацетилентрифенилтріамину.

Если вышеописанная реакція происходитъ, кромѣ того, въ присутствіи свободной сѣры, то изъ образующихся продуктовъ легко выдѣляется дитіооксparaтолуидидъ $C_2S_2(NHC_7H_7)_2$.

Къ раствору 30 гр. ѣдкаго кали въ 60 куб. сант. абсолютнаго спирта приливалась понемногу смѣсь 22 гр. четырехбромистаго ацетилена и 30 гр. паратолуидина; по окончаніи реакціи прибавлялось 30 гр. сѣрнаго цвѣта и все нагрѣвалось 2—3 часа на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ. Остывшая масса разбавлялась водою до прекращенія появленія мути, осадокъ отдѣлялся отъ водной жидкости, отжимался отъ чернаго пропитывающаго его масла, обработывался небольшимъ количествомъ холоднаго спирта и выкристаллизовывался изъ кипящаго алкоголя.

Такимъ образомъ получены золотисто-желтыя большія блестящія пластинки, по формѣ похожія на кристаллы нафталина.

Онѣ плавятся при 150°. Анализъ ихъ далъ слѣдующіе результаты:

0,1676 гр. вещ. дали 0,3904 гр. CO_2 и 0,0797 гр. H_2O
0,2758 гр. вещ. » 23,2 куб. сант. N (18° и 758 мм.)
0,1131 гр. вещ. » 9,4 куб. сант. N (18° и 748 мм.)
0,1087 гр. вещ. » 0,1677 гр. $BaSO_4$
0,0868 гр. вещ. » 0,1342 гр. $BaSO_4$

$C_{16}H_{16}N_2S_2$ вычислено	C—63,95;	H—5,33;	N—9,35;	S—21,37
Найдено	— 63,50 —	5,20 —	9,50 —	21,10
		—	9,44 —	21,20

Такимъ образомъ четырехбромистый ацетиленъ реагируетъ въ присутствіи спиртоваго ѣдкаго кали съ паратолуидиномъ совершенно такъ же, какъ съ анилиномъ. Точно также здѣсь первоначально образуется соотвѣтствующій дикарбиламинъ $C_2NC_7H_7$, который соединяясь съ паратолуидиномъ даетъ циклическій амидинъ $C_2H_2(NHC_7H_7)_2NC_7H_7$, а присоединяя сѣру и одну частицу паратолуидина образуетъ дитіооксparaтолуидидъ $C_{16}H_{16}N_2S_2=C_2S_2(NHC_7H_7)_2$.

Ближайшія данныя о свойствахъ этого свободнаго дикарбиламина и другихъ продуктовъ его присоединенія мы надѣемся сообщить впослѣдствіе.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

318. Опытъ изслѣдованія вліянія боковыхъ цѣпей на свойства углеродистыхъ соединеній съ открытыми и замкнутыми цѣпями.

Н. Меншуткина.

(*Статья седьмая*).

О скоростяхъ соединенія нѣкоторыхъ гетероциклическихъ соединеній съ бромгидринами.

Въ настоящемъ изслѣдованіи сообщаются измѣренія скорости соединенія съ бромистымъ метиломъ и бромистымъ аллиломъ пиридина, пиперидина, хинолина, изохинолина, гидрохинолина и ихъ производныхъ. Оперативный методъ остался прежнимъ. Какъ растворитель исключительно примѣнялся бензолъ (15 объемовъ, на объемъ смѣси 2 частицъ основанія и одной частицы бромгидрина). Температура была 100°. Количество вступившаго въ соединеніе бромгидрина опредѣлялось титрованіемъ азотносеребряною солью въ кисломъ растворѣ по Фольгарду. О примѣненіи другихъ растворителей придется говорить въ другой статьѣ, такъ какъ растворители (ацетонъ, пропиловый алкоголь), оказалось, принимаютъ участіе въ реакціи.

Приступая къ описанію опытовъ приношу глубокую благодарность профессору А. Ладенбургу въ Бреславлѣ, проф. А. А. Кракау за предоставленіе мнѣ рѣдкихъ препаратовъ β-пиколина, α-пипеколина, β-пипеколина, лепидина, равно какъ гг. студ. Ильину, Цыбульскому и Покровскому за приготовленіе препаратовъ ряда хинолина.

Рядъ пиридина.

Для пиридина по дѣйствію бромистаго аллила и по дѣйствію бромистаго метила при 100° получены слѣдующія константы:

Пиридинъ.

```
        CH
HC  ╱   ╲  CH
   ‖     |
HC  ╲   ╱  CH
        N
```

Константа по $C_3H_5Br = 276$

Константа по $CH_3Br = 578$

Реакція происходитъ вполнѣ правильно: образуется исключительно аммонiйное производное и отщепленіе бромистоводородной кислоты отъ бромгидрина не имѣетъ мѣста, какъ это было доказано на опытѣ: прибавленіе титрованной баритовой воды въ присутствіи фенолфталеина тотчасъ вызываетъ малиновое окрашиваніе. Чтобы оріентироваться относительно абсолютной величины константы скорости пиридина, мы приведемъ для сравненія, что константа $C_2H_5—N—C_2H_5$ (с группой C_2H_5 при N) по $C_3H_5Br = 757$. Для соединенія третичныхъ аминовъ, заключающихъ въ цѣпяхъ двойныя связи (каковъ, напр. тріаллиламинъ) или для третичныхъ ароматическихъ аминовъ мы имѣемъ для константъ ничтожныя величины, и даже соединенія съ C_3H_5Br для нѣкоторыхъ изъ нихъ не происходитъ. Выходитъ что гетероциклическое пиридинное кольцо имѣетъ относительно весьма большую константу скорости соединенія съ бромгидринами. Вѣроятно, какъ это было ранѣе указано, для кольчатыхъ аминовъ и для кольчатыхъ алкоголей замкнутая цѣпь возвышаетъ константу скорости сравнительно съ открытой цѣпью. Разсматривая комбинированное дѣйствіе бромистаго аллила и бромистаго метила, мы здѣсь видимъ тѣ же отношенія какъ при аминахъ съ открытыми цѣпями, т. е. константа по бромистому аллилу менѣе константы по бромистому метилу. При анилинахъ мы имѣли противоположныя отношенія. Впрочемъ, отношеніе галоидгидриновъ и третичныхъ ароматическихъ анилиновъ я предполагаю разсмотрѣть въ отдѣльной статьѣ.

Обращаясь къ разсмотрѣнію вліянія боковыхъ цѣпей на распредѣленіе скорости въ пиридинномъ кольцѣ, мы напомнимъ, что вліяніе этого фактора проще всего сказывается при предѣльныхъ соединеніяхъ, въ которыхъ уменьшеніе константъ скорости обусловливалось числомъ боковыхъ цѣпей и ихъ приближеніемъ къ тому звену цѣпи, въ которомъ происходитъ та или другая реакція. Въ бензольномъ кольцѣ вліяніе боковыхъ цѣпей на измѣненіе скорости гораздо сложнѣе: правильности, которыя въ этомъ случаѣ можно вывести, были формулированы въ статьѣ «О распредѣленіи скорости въ бензольномъ кольцѣ». Въ концѣ статьи мы ближе разсмотримъ эти отношенія. Въ пиридинномъ кольцѣ мы встрѣчаемъ близкія этимъ послѣднимъ соотношенія. Для изслѣдованія вліянія боковыхъ цѣпей имѣлись два метилпиридина (α-и β-пиколины) и коллидинъ (α-метил-β'-этилпиридинъ). Изслѣдованіе ихъ дало слѣдующія константы:

	α-пиколинъ	β-пиколинъ	Коллидинъ
Константа по C_3H_5Br	55	435	65
Константа по CH_3Br	213	—	346

Въ α-пиколинѣ боковая цѣпь находится въ ортоположеніи относительно атома азота, что сказывается на уменьшеніи способности этого атома изъ трехатомнаго переходить въ пятиатомный и образовать аммонійныя соединенія. Константа скорости пиридина по C_3H_5Br съ 276 падаетъ до 55, а по CH_3Br съ 578 падаетъ на 213. Метильная группа въ β-положеніи дѣйствуетъ противоположно: константа возвышается до 435 (по C_3H_5Br). Коллидинъ, имѣя метильную группу въ ортоположеніи, даетъ вновь сильное пониженіе константы скорости. Эти отношенія тѣ же самыя, которыя мы встрѣтили при разсмотрѣніи распредѣленія скорости въ бензольномъ кольцѣ: такъ, напр., константа скорости соединенія анилина съ $C_3H_5Br = 68$; для ортотолуидина константа падаетъ до 54, а для метатолуидина возвышается до 445.

Пиридинъ является какъ бы бензоломъ первичнаго замѣщенія, но далѣе какъ по механическому типу аналогія между этими соединеніями не идетъ. Это ясно видно изъ того, что комбинированное дѣйствіе бромистаго аллила и бромистаго метила въ ряду пиридина даетъ противоположные результаты чѣмъ въ ряду анилина, какъ это и было указано выше.

Ряды хинолина и изохинолина.

Если по механическому типу пиридинъ отвѣчаетъ бензолу первичнаго замѣщенія, то хинолинъ и изохинолинъ представляютъ обѣ возможныя формы нафталиновъ первичнаго замѣщенія. Измѣреніе скоростей соединенія ихъ съ бромгидринами дало слѣдующій результатъ.

	Хинолинъ.	Изохинолинъ.
Константы по C_3H_5Br	29	365
Константы по CH_3Br	96	645

Эти цифры показываютъ, что сопрягаясь съ пиридиннымъ кольцомъ, бензольное кольцо можетъ оказывать различное вліяніе. Сопрягаясь въ ортоположеніи, мы замѣчаемъ для хинолина значительное паденіе константъ сравнительно съ константами пиридина, тогда какъ въ метаположеніи бензольное кольцо входя въ изохинолинное кольцо значительно возвышаетъ константы пиридина. Мнѣ придется въ другой статьѣ показать, что константы α-нафтиламина и β-нафтиламина представляютъ такія же соотношенія, какъ константы хинолина и изохинолина: такъ напр., по C_3H_5Br константа α-нафтиламина 34, а β-нафтиламина 39. Мы должны однако прибавить, что и здѣсь аналогія распространяется только на механическій типъ, такъ какъ по комбинированному дѣйствію бромистаго аллила и бромистаго метила въ ряду хинолина и изохинолина результаты получаются противоположные тѣмъ которые наблюдаются въ ряду нафталина т. е. повторяется то же, на что было указано по поводу сравненія пиридиннаго и бензольнаго колецъ.

Вліяніе боковыхъ цѣпей было изслѣдовано исключительно для хинолиннаго кольца: измѣрены скорости соединенія съ бромгидринами пяти метилхинолиновъ и одного изъ диметилхинолиновъ.

Изъ метилхинолиновъ метилированныхъ въ пиридиномъ кольцѣ изслѣдованы хиналдинъ и лепидинъ, причемъ получены слѣдующіе результаты:

	α-метилхинолинъ.	γ-метилхинолинъ.
	(CH_3 при N)	(CH_3)
Константы по CH_3Br	23	159

Мы ограничились измѣреніемъ скорости соединенія съ бромистымъ метиломъ, такъ какъ дѣйствіе бромистаго аллила на хиналдинъ оказалось ничтожнымъ, близкимъ къ нулю; количество чистаго лепидина хватило только на одну серію съ бромистымъ метиломъ. Полученныя данныя показываютъ полный параллелизмъ съ тѣмъ, что приведено при пиридинѣ. Боковая цѣпь въ ортоположеніи понижаетъ константу хинолина, тогда какъ въ γ-положеніи боковая цѣпь увеличиваетъ скорость соединенія.

Вліяніе помѣщенія боковой цѣпи въ бензольномъ кольцѣ хинолина было изслѣдовано на трехъ толухинолинахъ и на ксилохинолинѣ:

	Ортотолухин.	Метатолухин.	Паратолухин.	Ксилохинол.
	CH_3 в орто-положении, N	CH_3 в мета-положении, N	CH_3 в пара-положении, N	CH_3, CH_3, N
Константы по C_3H_5Br	0	0	34	0
Константы по CH_3Br	0	76	115	—

Въ условіяхъ опыта отмѣчаемъ неспособность ортотолухинолина соединяться и съ C_3H_5Br и съ CH_3Br, тогда какъ метатолухинолинъ и ксилохинолинъ не соединяются съ бромистымъ аллиломъ.

Такое отношеніе зависитъ отъ примѣненія бензола растворителемъ: замѣна бензола ацетономъ или пропиловымъ спиртомъ, хотя увеличиваетъ скорость реакціи, но теченіе реакціи дѣлается неправильнымъ, какъ это, быть можетъ, я ближе разсмотрю въ отдѣльной статьѣ. Эти данныя даютъ относительно вліянія боковой цѣпи на измѣненіе скорости прежніе выводы: по дѣйствію CH_3Br, вліяніе группы CH_3 въ ортоположеніи уменьшаетъ скорость менѣе, чѣмъ въ металоположеніи; въ параположеніи группа CH_3 увеличиваетъ способность къ соединенію. По константамъ паратолухинолина видно, что и въ этомъ случаѣ константа по бромистому метилу болѣе константы по бромистому аллилу.

Переходимъ къ гидросоединеніямъ пиридина и хинолина.

Рядъ пиперидина.

Этотъ рядъ основаній является во многихъ отношеніяхъ выдающимся по своимъ свойствамъ. Пиперидинъ далъ слѣдующія константы скорости при реакціи съ бромистымъ аллиломъ и бромистымъ метиломъ.

Пиперидинъ.

CH_2

CH_2 CH_2

CH_2 CH_2

NH

Константа по $C_3H_5Br = 20575$

Константа по $CH_3Br = 35692$.

Первое, что поражаетъ,—это величина полученныхъ цифръ: пиперидинъ даетъ бо̀льшую константу, чѣмъ метиламинъ (по C_3H_5Br 8302), но меньшую, чѣмъ диметил- и триметиламины (30833 и 34263); чтобы еще лучше оттѣнить величину константы пиперидина,

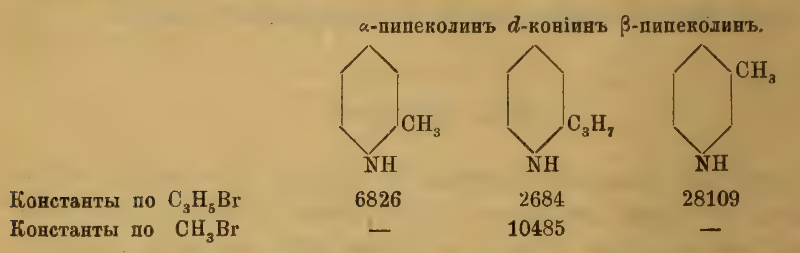
приведемъ величину константъ вторичныхъ основаній, наиболѣе близкихъ къ пиперидину по числу углеродныхъ атомовъ:

	Константы по CH_3Br.
$CH_3—CH_2—NH—CH_2—CH_3$	16886
$CH_3—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—CH_3$	15215

Эти константы въ полтора раза менѣе константы пиперидина по CH_3Br. Такимъ образомъ фактъ огромной величины константы скорости пиперидина установленъ, что вполнѣ согласуется съ химическими реакціями пиперидина. При сравнительной простотѣ состава пиперидина невольно напрашивается мысль приписать выдающуюся величину этой константы вліянію кольчатаго строенія этого соединенія. Для полноты прибавлю, что, какъ вторичное основаніе, пиперидинъ понятно даетъ большія скорости при соединеніи съ галоидгидринами чѣмъ пиридинъ, который представляетъ третичное основаніе.

По комбинированному дѣйствію бромистаго аллила и бромистаго метила судя, пиперидинъ представляетъ аналогъ основаній съ открытыми цѣпями, подобно пиридину.

По трудности полученія, для изученія вліянія боковыхъ цѣпей послужили только α- и β-пипеколины и d-коніинъ.

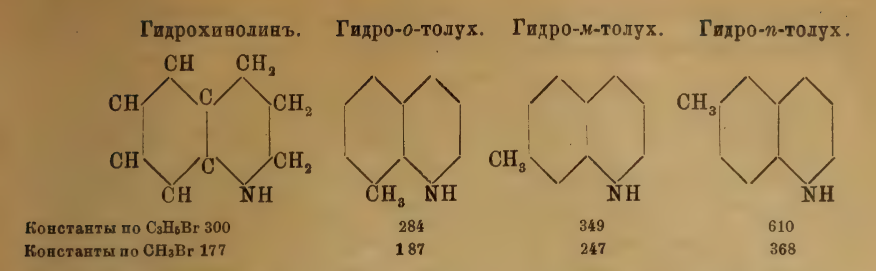


	α-пипеколинъ	d-коніинъ	β-пипеколинъ
Константы по C_3H_5Br	6826	2684	28109
Константы по CH_3Br	—	10485	—

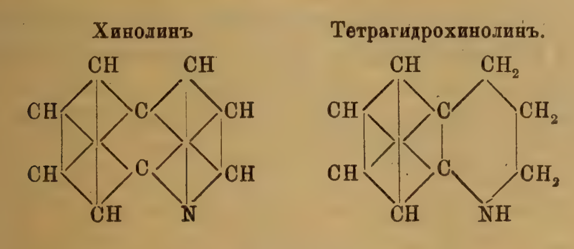
Въ α-пипеколинѣ и въ d-коніинѣ боковая цѣпь находится въ ортоположеніи относительно имиднаго остатка и слѣдствіемъ этого является огромное пониженіе скорости сравнительно съ пиперидиномъ. Совершенно напротивъ, въ β-положеніи метильная группа производитъ усиленіе скорости и β-пипеколинъ является болѣе сильнымъ основаніемъ, чѣмъ пиперидинъ.

Рядъ тетрагидрохинолина.

Этотъ рядъ основаній весьма интересенъ по даннымъ скорости взаимодѣйствія съ галоидгидринами. Для краткости мы опускаемъ въ названіяхъ слоги тетра:



Всѣ эти соединенія представляютъ производныя хинолина, гидрированныя въ такъ называемомъ пиридинномъ кольцѣ. Хотя соединенія представляютъ вторичныя основанія, но они слабыя основанія, не имѣютъ щелочной реакціи и потому прекрасно титруются ѣдкимъ баритомъ. Вліяніе боковой цѣпи рѣзко проявляется въ этихъ соединеніяхъ, опредѣляя наименьшую константу для ортосоединенія и наибольшую для соединенія парарядa. Характерно, что при этихъ соединеніяхъ комбинированное дѣйствіе бромистаго аллила и бромистаго метила приводитъ къ результатамъ, противоположнымъ съ тѣми, которые получены при предшествующихъ соединеніяхъ и которые вполнѣ отвѣчаютъ тѣмъ, которые получаются для бензольныхъ соединеній. Это характерное отношеніе отвѣчаетъ предположенію Бамбергера, что въ хинолинѣ при простыхъ связяхъ нѣтъ шестичленнаго бензольнаго кольца, но таковое образуется при гидрированіи хинолина въ пиридинномъ кольцѣ.



Приступая къ выводу главнѣйшихъ положеній о вліяніи боковыхъ цѣпей въ гетероциклическихъ системахъ, прошу позволенія, для приданія рельефности выводамъ, а также въ виду окончанія этого изслѣдованія, сопоставить вновь полученные выводы съ тѣми, которые были добыты прежними изслѣдованіями.

I. Начнемъ съ положеній, управляющихъ измѣненіемъ скорости въ углеродныхъ открытыхъ цѣпяхъ въ зависимости отъ ихъ строенія. Простѣйшій видъ строенія такой цѣпи будетъ такъ называе-

мое нормальное строеніе. Остановимся сначала на случаѣ, когда конечныя звенья различны и цѣпь имѣетъ строеніе:

$$X - CH_2 - [CH_2]_n - CH_2 - Y$$

Если X будетъ CH_3, а Y представлять OH или $COOH$, то судя по опытамъ образованія простыхъ и сложныхъ эфировъ, по образованію аминовъ и амидовъ, нормальному строенію цѣпи отвѣчаетъ максимальная скорость образованія этихъ соединеній. Введеніе въ нормальную цѣпь боковыхъ цѣпей понижаетъ скорость реакціи Величина пониженія зависитъ: 1) отъ числа боковыхъ цѣпей; 2) отъ ихъ помѣщенія при одномъ или при различныхъ углеродныхъ атомахъ; 3) отъ бо́льшаго приближенія къ звену Y, въ которомъ происходитъ химическая реакція. Всѣ эти условія уменьшаютъ скорость реакціи. Наименьшая константа скорости получается, если двѣ боковыя цѣпи находятся въ діортоположеніи по отношенію къ Y, какъ напр. въ триметилкарбинолѣ $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH$ или въ триметилуксусной кислотѣ $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-COOH$.

Если въ цѣпи нормальнаго строенія конечныя звенья будутъ одинаковы, т. е.

$$X - CH_2 - [CH_2]_n - CH_2 - X$$

какъ напр. въ гликоляхъ или двуосновныхъ кислотахъ нормальнаго строенія, то и въ этихъ случаяхъ скорость образованія производныхъ остается максимальной. Боковыя цѣпи понижаютъ ее, но различно, въ зависимости отъ различнаго значенія звеньевъ такой цѣпи по отношенію къ X. Такъ, напр., въ цѣпи

$$X - \underset{\alpha}{CH_2} - \underset{\beta}{CH_2} - \underset{\beta}{CH_2} - \underset{\alpha}{CH_2} - X$$

звенья α и β попарно тождественны, и введеніе боковой цѣпи вызываетъ тѣ же слѣдствія, какъ выше указано. Третичные гликоли напр. пинаконъ $HO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH$, двузамѣщенныя малоновыя кислоты напр. $COOH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-COOH$, являются соединеніями, представляющими самыя малыя скорости при образованіи производныхъ.

Въ соединеніяхъ съ открытыми цѣпями и кратными связями, эти послѣднія, кромѣ боковыхъ цѣпей, являются существенно вліяющими на скорость реакціи. Но здѣсь проявляется характерное различіе: при непредѣльныхъ алкоголяхъ съ этиленною связью образованіе производныхъ, какъ напр. сложныхъ и простыхъ эфировъ, аминовъ, происходитъ съ меньшею скоростью, чѣмъ при соединеніяхъ предѣльныхъ аналогичнаго состава и строенія. При тройной связи, какъ напр. въ пропаргиловомъ алкоголѣ $CH \equiv C - CH_2(OH)$, скорость образованія этихъ производныхъ вообще весьма малая. При образованіи производныхъ кислотъ, имѣющихъ кратныя связи, является значительное усиленіе электропроводности, но скорость образованія изслѣдованныхъ производныхъ остается малою.

II. Въ карбоциклическихъ системахъ мы имѣемъ повтореніе того же вліянія боковыхъ цѣпей къ измѣненію скорости реакціи. Въ гексаметиленномъ или бензольномъ кольцахъ, изображая ихъ схемой шестиугольника

$$\begin{array}{ccc} & \gamma & \\ \beta & & \beta \\ \alpha & & \alpha \\ & C-X & \end{array}$$

по отношенію къ нѣкоторому звену $C-X$, неоднородному съ прочими, и въ которомъ происходитъ химическая реакція, скорость которой измѣряютъ, остальныя пять звеньевъ распредѣляются на двѣ пары звеньевъ α и β и на непарное звено γ. При вступленіи боковой цѣпи въ ортоположеніе скорость реакціи падаетъ, особенно для диортоположенія: напомнимъ лишь извѣстныя работы Виктора Мейера надъ этерификаціей диортозамѣщенныхъ ароматическихъ кислотъ. Обратные случаи имѣютъ мѣсто при другомъ положеніи боковой цѣпи. При ацетилированіи толуидиновъ, максимальная скорость получается при введеніи боковой цѣпи въ параположеніе, а при дѣйствіи бромгидриновъ на изомерные толуидины, равно какъ при образованіи уксусныхъ эфировъ крезоловъ, максимумъ наблюдается, когда боковая цѣпь находится въ метаположеніи. Когда въ бензольномъ кольцѣ имѣется нѣсколько боковыхъ цѣпей, то ихъ вліяніе или суммируется или же получается разностная скорость. Въ несимметрическихъ производныхъ бензола наблюдается неодинаковость въ свойствахъ, напр. OH въ многоатомныхъ фенолахъ, или NH_2 въ діаминахъ и т п.

Оговорить должно, что въ бензольномъ кольцѣ вступленіе бо-

ковыхъ цѣпей C_nH_{2n+1}, специально CH_3, не всегда, какъ въ цѣпи нормальнаго строенія, понижаетъ скорость, но наблюдается, что боковая цѣпь въ мета- и параположеніи увеличиваетъ скорость реакціи. Причина этого явленія заключается въ томъ, что нормальное строеніе цѣпи обусловливаетъ вообще максимальную скорость нѣкоторой реакціи, строеніе же бензольнаго кольца вызываетъ малую скорость реакціи, а потому введеніе цѣпи C_nH_{2n+1} можетъ, смотря по помѣщенію, увеличить реакцію. Для большей ясности примѣнимъ сравненіе измѣненій удѣльнаго вѣса въ рядахъ гомологовъ: въ ряду гомологовъ нормальнаго строенія, увеличеніе длины цѣпи на звено CH_3 увеличиваетъ удѣльный вѣсъ; введеніе легкой цѣпи C_nH_{2n+1} въ бензолъ, весьма большого удѣльнаго вѣса, уменьшаетъ удѣльный вѣсъ его гомологовъ.

III. Все вышеуказанное имѣло мѣсто для открытыхъ углеродныхъ или карбоциклическихъ цѣпей; то же наблюдается и для гетероатомныхъ цѣпей. Остановимся на простѣйшихъ открытыхъ гетероатомныхъ цѣпяхъ, каковы напр. цѣпи во вторичныхъ аминахъ или простыхъ эфирахъ, приведенныхъ ниже. Звено NH въ первыхъ, кислородный атомъ во вторыхъ и представляютъ гетероатомное звено или гетероатомъ, отъ котораго вправо и влѣво располагаются парные или непарные по свойствамъ углеродныя звенья. Вліяніе боковыхъ цѣпей на измѣненіе (въ этомъ случаѣ на пониженіе) константы скорости, какъ показываютъ слѣдующіе примѣры, то же самое, какъ въ углеродныхъ цѣпяхъ. Въ этихъ примѣрахъ для изученія цѣпей вторичныхъ аминовъ служитъ реакція ихъ съ бромистымъ аллиломъ [1]), а для простыхъ эфировъ изслѣдованіе скорости взаимодѣйствія сульфобензоловыхъ эфировъ съ алкоголями [2]).

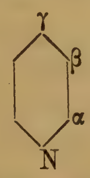
	K
$CH_3—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—CH_3$	2910
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—NH—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$	718
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$	1384
$CH_3—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_3$	816
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—O—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$	96
$CH_3—CH(CH_2)—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$	137

[1]) Ж. Р. Х. О., 32, 44.

[2]) См. стр. 426.

Въ первыхъ строкахъ дана скорость для образованія соединенія, имѣющаго одну лишь главную цѣпь безъ боковыхъ цѣпей. Эти вещества представляютъ максимальную константу скорости: по мѣрѣ появленія боковыхъ цѣпей константы скорости уменьшаются, какъ въ ряду азотистыхъ, такъ и кислородныхъ соединеній и тѣмъ болѣе, чѣмъ ближе боковыя цѣпи находятся къ гетероатому или къ гетероатомному звену. Тоже относится къ цѣпямъ съ разнородными по составу звеньями, какъ напр. въ кетонахъ. Аналогія съ тѣми явленіями, которыя представляли углеродныя цѣпи, полная: такая же аналогія проявляется и по отношенію къ кольчатымъ гетеороатомнымъ системамъ.

IV. Если гетероатомъ входитъ въ составъ колца, какъ напр. азотный атомъ въ пиридинѣ или группа NH въ пиперидинѣ,



то относительно этого гетероатома вліяніе боковыхъ цѣпей сказывается тѣми же явленіями, какъ и въ алициклическихъ соединеніяхъ. Наблюдается пониженіе скорости, если боковая цѣпь приходится въ ортоположеніи, новое увеличеніе скорости, если цѣпь будетъ въ мета- и параположеніи. Нечего вновь повторять, что было указано выше, что та же правильность наблюдалась и въ кольцахъ: хинолинномъ и изохинолинномъ.

V. Предшествующее изложеніе показываетъ, что во всѣхъ разсмотрѣнныхъ случаяхъ, въ открытыхъ и замкнутыхъ цѣпяхъ, углеродныхъ или гетероатомныхъ, вліяніе боковой цѣпи на скорость выражается однородными признаками. Такая одинаковость вліянія невольно заставляетъ предположить, что одна общая причина производитъ этотъ эффектъ. Искать эту причину въ различномъ строеніи цѣпи въ смыслѣ связи углеродныхъ атомовъ неосновательно, такъ какъ при самомъ разнообразномъ строеніи цѣпи, при происходящей отъ этого тождественности звеньевъ цѣпи, даже при различіи элементовъ, входящихъ въ составъ цѣпи, наступаютъ при введеніи боковыхъ цѣпей однородныя явленія. Невольно мысль останавливается на причинѣ механической, въ смыслѣ стерическаго затрудненія (sterische Hinderung), представляемаго боковыми цѣпями для теченія реакцій и можетъ быть различнымъ вѣсомъ этихъ цѣцей. Такую

точку зрѣнія высказалъ впервые Викторъ Мейеръ; у насъ работы въ этомъ направленіи ведетъ Петренко-Критченко. Многіе факты хорошо объясняются этимъ представленіемъ, такъ, напр., увеличеніе скорости реакціи при удаленіи боковой цѣпи отъ того звена, въ которомъ происходитъ реакція, и обратно, уменьшеніе скорости, когда къ углеродному атому, ближайшему къ тому, гдѣ происходитъ реакція, примыкаютъ двѣ боковыя цѣпи въ диортоположеніи, распространяя это названіе и на аналогичный случай въ открытыхъ цѣпяхъ. Но одно механическое представленіе недостаточно для освѣщенія всѣхъ встрѣчающихся случаевъ: мы видѣли, что въ кольчатыхъ системахъ боковая цѣпь можетъ вызвать усиленіе скорости реакціи (анилинъ сравнительно съ метатолуидиномъ); Эм. Фишеръ показалъ, что къ диортозамѣщеннымъ алдегидамъ правило В. Мейера не примѣняется; это не вяжется и съ тѣмъ обстоятельствомъ, что напр. діортокислоты, не дающія сложныхъ эфировъ при дѣйствіи алкоголей и соляной кислоты, даютъ ихъ при реакціи серебряныхъ солей съ іодгидринами. Такіе факты показываютъ, что одно механическое представленіе недостаточно для объясненія. Будущая теорія этихъ явленій должна примѣнить не только одни механическія представленія, но, въ значительной мѣрѣ, и представленія химическія.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

319. По вопросу о скоростяхъ образованія простыхъ эфировъ.

М. Розенфельдъ-Фрейберга.

Константы скорости образованія простыхъ эфировъ по реакціи Крафта изъ сульфобензоловаго этильнаго эфира и различныхъ алкоголей были опредѣлены В. Загребинымъ [1]. Частица сульфобензоловаго эфира нагрѣвалось при 100° съ 15 частицами изслѣдованныхъ алкоголей и теченіе реакціи опредѣлялось по количеству выдѣляющейся сульфобензоловой кислоты по реакціи:

$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.O.C_2H_5$$

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 711.

Полученныя константы скорости представляютъ всѣ тѣ правильности въ зависимости отъ строенія цѣпи и частичнаго вѣса алкоголей, которыя были установлены проф. Н. А. Меншуткинымъ при изслѣдованіи скоростей образованія сложныхъ эфировъ и аминовъ. Приводимъ константы скорости, найденныя Загребинымъ для первичныхъ предѣльныхъ алкоголей при взаимодѣйствіи съ сульфобензоловымъ эфиромъ, такъ какъ намъ эти константы потребуются.

	K		K
Метиловый алкоголь	2310	Изобутиловый алкоголь	494
Этиловый »	1130	Изоамиловый »	546
Пропиловый »	813	Октиловый »	420

Такъ какъ при опытахъ Загребина измѣнялись и дѣйствующіе на сульфобензоловый эфиръ алкоголи, а также и среда, въ которой совершается образованіе смѣшаннаго простого эфира, то могло появиться сомнѣніе, находятся-ли найденныя правильности въ зависимости отъ строенія цѣпи алкоголей, съ которыми производили опытъ. Проф. Н. А. Меншуткинъ предложилъ мнѣ дополнить работу В. Загребина изслѣдованіемъ реакціи другихъ сульфобензоловыхъ эфировъ на различные алкоголи. Описаніе этихъ опытовъ дано въ слѣдующихъ строкахъ.

Опыты были произведены съ метиловымъ, изобутиловымъ и изоамиловымъ эфирами сульфобензоловой кислоты и предѣльными первичными алкоголями. Эфиры были приготовлены по Крафту и къ свойствамъ ихъ, даннымъ этимъ ученымъ, я не имѣю прибавить ничего.

Съ названными эфирами алкоголи реагируютъ нацѣло. Для опытнаго подтвержденія этого положенія привожу дѣйствіе на сульфобензоловый метиловый эфиръ метиловаго алкоголя при 100°, въ условіяхъ, которыя будутъ указаны нѣсколько далѣе. Полнота реакціи выражается выдѣленіемъ всего количества, т. е. 100%, сульфобензоловой кислоты изъ сульфобензоловаго эфира. Опредѣленіе ея совершалось титрованіемъ баритовой водой въ присутствіи фенолфталеина.

По истеченіи	1 часа	образовалось	98,4%	сульфоб.	кислоты
»	2 часовъ	»	100,3	»	»
»	3 часовъ	»	100,1	»	»
»	24 часовъ	»	100,5	»	»

Цифры показываютъ, что уже послѣ двухъ часовъ нагрѣванія образованіе метиловаго эфира $CH_3—O—CH_3$ совершилось вполнѣ.

Опредѣленіе константъ скорости происходило въ тѣхъ же условіяхъ какъ и при опытахъ Загребина, т. е. при 100° и въ присутствіи 15 частицъ алкоголей на одну частицу сульфобензоловаго эфира. Не вхожу въ детали, такъ какъ и въ этомъ случаѣ былъ примѣненъ методъ проф. Н. Меншуткина для опредѣленія скоростей реакціи. Во всѣхъ случаяхъ скорость отвѣчаетъ дифференціальному уравненію не двучастичныхъ уравненій, но протекаетъ по логариѳмическому закону какъ для одночастичныхъ превращеній:

$$K = log \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$$

Даю весь опытный матеріалъ, чтобы показать, что во всѣхъ случаяхъ взаимодѣйствіе происходитъ совершенно правильно.

Опыты съ сульфобензоловымъ метиловымъ эфиромъ, $C_6H_5—SO_2—OCH_3$.

	t	x	$log \frac{A}{A-x}$	k
Дѣйствіе метиловаго спирта	5 мин.	29,2	0,15005	3001
	10 »	50,1	1,30213	3021
	15 »	64,7	0,45270	3018
	25 »	82,0	0,65875	3035
			Среднее	3019
Дѣйствіе этиловаго алкоголя	10 »	30,41	0,15752	1575
	20 »	51,06	0,31041	1552
	30 »	76,44	0,47437	1581
	60 »	88,13	0,92583	1543
			Среднее	1562
Дѣйствіе пропиловаго алкоголя	10 »	23,01	0,11360	1136
	20 »	40,51	0,22561	1128
	30 »	54,50	0,34200	1140
	40 »	79,41	0,68642	1144
			Среднее	1137
Дѣйствіе изобутиловаго алкоголя	10 »	16,20	0,07681	768
	20 »	29,52	0,15200	760
	30 »	41,61	0,23754	791
	60 »	65,48	0,46207	770
			Среднее	772
Дѣйствіе изоамиловаго алкоголя	10 »	17,37	0,08296	829
	20 »	31,51	0,16442	822
	30 »	43,44	0,24753	825
	60 »	68,38	0,49981	833
			Среднее	827

Опыты съ сульфобензоловымъ изобутильнымъ эфиромъ, $C_6H_5—SO_2—OC_4H_9$.

	t		x	$log \frac{A}{A-x}$	k
Дѣйствіе метиловаго алкоголя	10	»	12,21	0,05623	562
	20	»	23,92	0,11936	596
	30	»	33,16	0,17260	575
	60	»	56,21	0,36216	603
				Среднее	584
Дѣйствіе этиловаго алкоголя	15	»	7,44	0,03361	224
	30	»	15,21	0,07177	239
	45	»	21,20	0,17352	230
	60	»	26,41	0,13329	222
				Среднее	228
Дѣйствіе пропиловаго алкоголя	15	»	5,71	0,02565	171
	30	»	11,36	0,05251	175
	45	»	15,71	0,07425	165
	60	»	21,11	0,10231	169
				Среднее	171
Дѣйствіе изобутиловаго алкоголя	15	»	3,29	0,01455	97
	30	»	5,96	0,02671	89
	45	»	9,37	0,04275	95
	60	»	13,50	0,06360	105
				Среднее	96
Дѣйствіе изоамиловаго алкоголя	15	»	3,91	0,01735	115
	30	»	7,95	0,03601	120
	45	»	10,49	0,04816	107
	60	»	15,04	0,07082	118
				Среднее	115

Опыты съ сульфобензоловымъ изоамиловымъ эфиромъ, $C_6H_5—SO_2—OC_5H_{11}$.

Дѣйствіе метиловаго алкоголя	15	»	18,99	0,09152	610
	30	»	34,74	0,18541	618
	45	»	46,57	0,27225	605
	60	»	56,40	0,36064	601
				Среднее	608
Дѣйствіе этиловаго алкоголя	10	»	5,98	0,02681	268
	20	»	11,98	0,05440	272
	30	»	16,49	0,07833	261
	60	»	31,51	0,16447	274
				Среднее	268

	t		x	$\log \frac{A}{A-x}$	k
Дѣйствіе пропиловаго алкоголя	15	»	6,51	0,02925	195
	30	»	13,04	0,06060	202
	45	»	17,87	0,08550	190
	60	»	23,84	0,11823	197
				Среднее	196
Дѣйствіе изобутиловаго алкоголя	15	»	4,12	0,01839	122
	30	»	8,46	0,03842	128
	45	»	21,42	0,05265	117
	60	»	25,85	0,07500	125
				Среднее	123
Дѣйствіе изоамиловаго алкоголя	15	»	4,52	0,02013	134
	30	»	9,34	0,04267	142
	45	»	12,51	0,05805	129
	60	»	17,35	0,08280	138
				Среднее	137

Просматривая приведенныя опытныя данныя, видимъ, что опыты протекаютъ вполнѣ правильно и константы получаются очень хорошія. Замѣчательно, что образующаяся при ходѣ опыта свободная сульфобензоловая кислота, электролитическая диссоціація которой значительна, какъ видно изъ постоянства константъ, не оказываетъ вліянія на увеличеніе скорости образованія простого эфира.

Полученныя константы скоростей (среднія), для лучшаго обозрѣнія соотношеній, сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ, первый вертикальный столбецъ которой представляетъ употребленные для опытовъ сульфобензоловые эфиры, а въ горизонтальныхъ рядахъ приведены константы скоростей, полученныя для различныхъ алкоголей, поставленныхъ въ заголовкахъ. Для сульфобензоловаго этиловаго эфира данныя взяты изъ изслѣдованія В. Загребина.

Таблица I.

Сульфобензол. эфиры.	Метилов. с.	Этилов. с.	Пропил. с.	Изобутил. с.	Изоамил. с.	Октил. с.
Метиловый	3019	1562	1137	772	827	
Этиловый	2311	1130	816	498	546	420
Изобутиловый	584	228	171	96	115	
Изоамиловый	608	268	195	123	137	

Приведенную таблицу намъ нужно будетъ разсмотрѣть какъ по вертикальнымъ, такъ и по горизонтальнымъ рядамъ, для вывода не только правильностей измѣненія константъ скоростей, но и вліянія обоихъ веществъ, входящихъ въ равенство образованія смѣшан-

ныхъ простыхъ эфировъ при разсматриваемой реакціи, взявъ для примѣра метиловыя соединенія

$$C_6H_5.SO_2.OCH_3 + CH_3.OH = CH_3.O.CH_3 + C_6H_5.SO_2.OH$$

Разсмотрѣніе таблицы мы начнемъ съ разсмотрѣнія вертикальныхъ столбцовъ: въ нихъ сказывается вліяніе природы сульфобензоловаго эфира. Дѣйствительно, въ каждомъ изъ пяти столбцовъ, при неизмѣняющейся средѣ, измѣняется составъ сульфобензоловаго эфира. Абсолютныя цифры наибольшія для перваго столбца, т. е. въ средѣ метиловаго спирта образованіе смѣшанныхъ метильныхъ эфировъ происходитъ съ наибольшею скоростью. Въ гетероатомной цѣпи этихъ эфировъ, какъ напр. въ метилизоамиловомъ эфирѣ $CH_3—O—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$, кислородъ находится наиболѣе близко къ оконечности цѣпи, что отвѣчаетъ не только наивысшимъ температурамъ кипѣнія, наименьшимъ удѣльнымъ объемамъ, но, какъ оказывается, и наибольшимъ скоростямъ образованія. Въ прочихъ вертикальныхъ столбцахъ абсолютныя цифры, отвѣчающія образованію другихъ смѣшанныхъ эфировъ, въ которыхъ кислородный атомъ перемѣщается къ срединѣ цѣпи, константы скоростей образованія подобно тому, какъ и физическія свойства (температуры кипѣнія, удѣльные вѣса), все дѣлаются меньше и меньше. Только въ столбцѣ четвертомъ, отвѣчающемъ изобутиловому алкоголю, и въ столбцѣ пятомъ, мы встрѣчаемъ какъ бы противорѣчіе: цифры пятаго столбца болѣе, чѣмъ четвертаго. Здѣсь мы имѣемъ многочисленныя подтвержденія той правильности, на которую впервые указалъ проф. Н. А. Меншуткинъ, что скорости образованія производныхъ изоамиловаго алкоголя $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—OH$ всегда болѣе производныхъ изобутиловаго алкоголя $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—OH$, такъ какъ, несмотря на то, что оба алкоголя первичные, боковая цѣпь въ изобутиловомъ алкоголѣ на одно звено цѣпи ближе къ OH, чѣмъ въ изоамиловомъ алкоголѣ. Продолжая далѣе разсмотрѣніе вертикальныхъ столбцовъ, мы видимъ, что съ увеличеніемъ цѣпи въ сульфобензоловомъ эфирѣ скорости, какъ и должно было ожидать, падаютъ.

Указавъ главнѣйшія правильности измѣненія константъ скоростей образованія простыхъ смѣшанныхъ эфировъ въ вертикальныхъ столбцахъ, мы обратимся теперь къ разсмотрѣнію вопроса, насколько

равномѣрно въ различныхъ вертикальныхъ столбцахъ, стало быть въ различныхъ растворителяхъ, сказывается вліяніе длины и строенія цѣпи сульфобензоловаго эфира на измѣненіе константы скорости. Для рѣшенія этого вопроса, сравнимъ первыя цифры вертикальныхъ столбцовъ и сдѣлаемъ ихъ равными 100, тогда въ каждомъ столбцѣ, буде вліянія строенія и длины цѣпи во всѣхъ растворителяхъ одинаковыя, эта одинаковость вліянія должна сказаться одинаковостью цифръ въ вертикальныхъ столбцахъ. Слѣдующая таблица и составлена такимъ образомъ.

Таблица II.

Сульфобензол. эфиры	Метил. с.	Этилов. с.	Пропилов. с.	Изобутил. с.	Изоамилов. с.
Метиловый	100	100	100	100	100
Этиловый	76,5	72,3	71,6	64,5	66,0
Изобутиловый	19,3	14,7	15,0	12,4	14,1
Изоамиловый	20,1	17,1	17,1	16,0	16,5

Въ столбцѣ метиловаго алкоголя, въ которомъ нѣтъ углеродной цѣпи, мы имѣемъ нѣсколько большія числа, но затѣмъ, что особенно важно, первичные спирты нормальнаго строенія, этиловый и пропиловый, даютъ тождественныя цифры, къ нимъ близко примыкаетъ изоамиловый спиртъ, а изобутиловый спиртъ, по причинѣ, изложенной выше, отъ нихъ нѣсколько удаляется. Равенство цифръ при одинаковости строенія алкоголей неоспоримо доказываетъ, что вліяніе длины и строенія цѣпи сульфобензоловаго эфира одинаково сказывается на уменьшеніи скорости образованія смѣшаннаго простого эфира, если только среда остается близкой по строенію.

Обращаемся къ разсмотрѣнію горизонтальныхъ строкъ въ таблицѣ I.

Въ горизонтальныхъ рядахъ таблицы I сказывается вліяніе второго вещества, участвующаго въ образованіи простого эфира, т. е. вліяніе строенія алкоголя, который въ то же время образуетъ жидкую среду, среди которой происходитъ реакція. Мы наблюдаемъ суммированіе вліяній этихъ двухъ факторовъ. Первый горизонтальный рядъ, отвѣчающій дѣйствію сульфобензоловаго метиловаго эфира, въ присутствіи всѣхъ алкоголей даетъ наивысшія цифры вообще: измѣненіе этихъ цифръ въ самомъ ряду происходитъ согласно правиламъ, которыя даны выше. Абсолютныя величины измѣненій константъ скорости въ зависимости отъ строенія алкоголей, соотвѣтственно измѣненію условій, другія. Чтобы видѣть, насколько правильно сказывается въ пониженіи скоростей

образованія простыхъ эфировъ вліяніе алкоголей и алкогольной среды, мы даемъ таблицу III, въ которой сравниваемъ горизонтальные ряды, приравнявъ исходныя величины, отвѣчающія реакціи въ присутствіи метиловаго алкоголя, 100.

Таблица III.

Сульфобензол. эфиры	Метил. с.	Этилов. с.	Пропилов. с.	Изобутил. с.	Изоамилов. с.
Метиловый	100	51,7	37,6	25,5	27,4
Этиловый	100	48,8	35,3	21,5	23,6
Изобутиловый	100	39,0	29,2	16,4	20,0
Изоамиловый	100	44,0	32,0	20,0	22,5

Въ этой таблицѣ вторая горизонтальная строка взята изъ опытовъ В. Загребина. Полнѣйшій параллелизмъ, который имѣетъ мѣсто между всѣми строками таблицы, показываетъ, что всѣ прочія строки подтверждаютъ опыты Загребина и правильности, выведенныя послѣднимъ относительно вліянія состава и строенія алкоголей на скорость образованія простыхъ эфировъ, имѣютъ мѣсто во всѣхъ случаяхъ, не смотря на составъ и строеніе исходнаго сульфобензоловаго эфира.

Сравнивая первый горизонтальный рядъ таблицы III съ первымъ вертикальнымъ рядомъ таблицы II, можно оцѣнить относительное вліяніе одинаковыхъ цѣпей въ сульфобензоловыхъ эфирахъ и въ алкоголяхъ на скорость образованія смѣшанныхъ простыхъ эфировъ.

Метиловый алкоголь.		Сульфоб. метиловый эфиръ.	
Сульфоб. метилов. эфиръ	100	Метиловый алкоголь	100
» этилов. »	76,5	Этиловый »	51,7
» изобутил. »	19,3	Пропиловый »	37,6
» изоамил. »	20,1	Изобутиловый »	25,5
		Изоамиловый »	27,4

Подобно измѣненію самихъ константъ скорости и приведенныя относительныя цифры измѣняются въ обоихъ столбцахъ неодинаково. Въ первомъ столбцѣ замѣна $C_6H_5—SO_2—OCH_3$ этиловымъ соединеніемъ въ присутствіи метиловаго алкоголя вызываетъ пониженіе скорости лишь на 23,5%, тогда какъ измѣненіе метиловаго алкоголя въ этиловый алкоголь при дѣйствіи на $C_6H_5—SO_2—OCH_3$ вызываетъ паденіе скорости на 48,3%. Дальнѣйшія соотношенія мѣняются, и цифры второго столбца, съ перемѣной алкоголя, хотя уменьшаются, но остаются высшими противъ цифръ 1-го столбца. Такія же соотношенія имѣли бы мѣсто при сравненіи вертикальныхъ столбцовъ таблицы II съ горизонтальными рядами таблицы третьей.

Мы закончили разсмотрѣніе измѣненій константъ скорости образованія простыхъ эфировъ въ зависимости отъ изомеріи алкоголей, т. е. въ зависимости отъ строенія углеродныхъ цѣпей простыхъ эфировъ, и въ заключеніе дадимъ нѣсколько указаній о вліяніи метамеріи, т. е. вліяніи помѣщенія кислорода въ гетероатомной цѣпи, на скорость образованія смѣшанныхъ простыхъ эфировъ. Обращаясь къ скоростямъ образованія смѣшанныхъ простыхъ эфировъ, мы и здѣсь замѣчаемъ, на что впервые обратилъ вниманіе проф. Н. А. Меншуткинъ, что скорости образованія такихъ системъ, при различныхъ равенствахъ образованія, сопровождаются различными скоростями. Такъ, напр., образованіе этилметиловаго эфира $C_2H_5—O—CH_3$ можетъ быть произведено или дѣйствіемъ этильнаго алкоголя на сульфобензолометиловый эфиръ, или дѣйствіемъ метильнаго алкоголя на сульфобензолоэтиловый эфиръ. Обѣ реакціи развиваютъ различныя скорости:

	K
$C_2H_6O + C_6H_5.SO_2.OCH_3 = C_2H_5.O.CH_3 + C_6H_5.SO_2.OH$	1562
$CH_4O + C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 = CH_3.O.C_2H_5 + C_6H_5.SO_2.OH$	2311

То же относится и къ скоростямъ образованія другихъ смѣшанныхъ эфировъ. Очевидно, и для препаративныхъ цѣлей, при полученіи смѣшанныхъ простыхъ эфировъ по Крафту, нужно имѣть въ виду эти соотношенія.

Еще болѣе разнообразія представляютъ скорости образованія метамерныхъ системъ простыхъ эфировъ, такъ какъ, согласно предшествующему, для каждаго смѣшаннаго эфира имѣемъ по двѣ различныхъ константы скорости, соотвѣтственно двумъ равенствамъ образованія. Приводимъ для примѣра разсмотрѣніе образованія двухъ эфировъ $C_6H_{14}O$ при четырехъ реакціяхъ образованія:

	K
$C_6H_5.SO_2.OCH_3 + C_5H_{10}(OH)$	827
$C_6H_5.SO_2.OC_5H_{11} + CH_3(OH)$	608
$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_4H_9(OH)$	498
$C_6H_5.SO_2.OC_4H_9 + C_2H_5(OH)$	228

Таковы выводы, которые можно сдѣлать изъ того небольшого опытнаго матеріала, которымъ мы располагали. Имѣя въ виду, что опыты произведены только въ предѣльномъ рядѣ, разнообразіе полученныхъ результатовъ обѣщаетъ, при расширеніи изслѣдованія на непредѣльныя соединенія, дать также цѣнные выводы.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМИИ

Р. Ф. Химическаго Общества

4-го апрѣля 1902 года.

Предсѣдательствуетъ предсѣдатель отдѣленія Н. Н. Бекетовъ.

Предсѣдатель сообщаетъ о смерти члена отдѣленія профессора Казанскаго Университета Иннокентія Ивановича Канонникова, послѣдовавшей 2 марта, и вкратцѣ указываетъ на его изслѣдованія о свѣтопреломляющей способности органическихъ соединеній для опредѣленія ихъ строенія и истиннаго частичнаго объема.

Память И. И. Канонникова почтена вставаніемъ.

Предсѣдатель сообщаетъ, что отъ Аргентинскаго Научнаго общества поступило извѣщеніе о смерти почетнаго члена и бывшаго президента общества д-ра Карлоса Берга.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены общества по отдѣленію химіи Г. В. Глазенапъ, К. К. Клинге и Д. М. Марко, предложенные въ засѣданіи 7 февраля 1902 г.

Предлагаются новые члены: Сергѣй Федоровичъ Жемчужный, горный инженеръ, ассистентъ химической лабораторіи Горнаго института, предлагаютъ Н. С. Курнаковъ, И. Ф. Шредеръ, Н. А. Меншуткинъ; Константинъ Васильевичъ Марковъ, капитанъ, репетиторъ Николаевской инженерной академіи, предлагаютъ А. И. Горбовъ, З. А. Погоржельскій и С. А. Толкачевъ.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что комиссія по присужденію малой преміи имени А. М. Бутлерова въ засѣданіи, происходившемъ 27 марта 1902, единогласно признала наиболѣе достойнымъ преміи Н. М. Витторфа; заключеніе комиссіи согласно съ мнѣніемъ иногородняго члена комиссіи М. И. Коновалова, высказаннымъ въ письмѣ отъ 18 марта на имя дѣлопроизводителя Отдѣленія.

Отдѣленіе Химіи закрытой баллотировкой единогласно утвердило рѣшеніе комиссіи, такъ что малая премія А. М. Бутлерова присуждена Н. М. Витторфу за «Изслѣдованіе реакціи присоединенія хлорноватистой и бромноватистой кислотъ къ ацетилену и однозамѣщеннымъ ацетиленамъ».

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что Е. В. Биронъ по недостатку

свободнаго времени просилъ освободить его отъ должности секретаря; на его мѣсто приглашенъ С. А. Толкачевъ. Присутствующіе аплодисментами благодарятъ Е. В. Бирона за его пятилѣтнюю дѣятельность на пользу Отдѣленія.

Въ библіотеку Отдѣленія за мартъ мѣсяцъ поступили слѣдующія книги.

Извѣстія Варшавскаго Политехническаго Института Императора Николая II. 1901: 1. 2. Варшава 1901 г.

Методы изслѣдованія жировыхъ веществъ, лаковъ, смолъ и каучука. С.-Петербургъ 1902 г.

Обзоръ двадцатипятилѣтія дѣятельности фирмы оптикъ-механика Ив. Як. Урлаубъ въ С.-Петербургѣ 1877 — 1902 г.

Отчетъ третій полтавскаго кружка любителей физико-математическихъ наукъ. 1900 — 1901 г. Полтава 1902 г.

Труды I съѣзда дѣятелей по кустарной промышленности Кавказа въ г. Тифлисѣ. — Тифлисъ 1902 г.

Якимовъ, И. Опредѣленіе возраста лошадей. Варшава 1901 г.

Biefler, S. Das Nickelstahl — Compensationspendel. München 1902.

Kurnakow, N. S. und Puschin, N. A. Ueber die Thallium legierungen (Sond. — Abdruck. Z. f. Anorg. Ch.).

Kurnakow, N. S. und Puschin, N. A. Ueber die Schmelztemperaturen der Legierungen des Natriums mit Kalium (Sond. — Abdruck. Z. f. Anorg. Ch.).

1) Н. Н. Бекетовъ сообщаетъ о періодической системѣ Д. И. Менделѣева по отношенію къ новымъ газамъ.

Открытіе въ воздухѣ новыхъ газовъ, каковы аргонъ, неонъ, криптонъ и ксенонъ, и опредѣленные для нихъ сначала атомные вѣса, казалось, не укладывались въ періодическую систему Дм. Ив. Менделѣева. Съ другой стороны и отрицательныя ихъ химическія свойства или, лучше сказать, отсутствіе всякихъ химическихъ свойствъ также затрудняли ученыхъ, куда ихъ помѣстить. — Обративъ однако вниманіе на ихъ атомные вѣса, установленные въ настоящее время и особенно именно на ихъ какъ бы полную химическую индифферентность, я полагаю, что ихъ напротивъ того чрезвычайно удобно помѣстить въ восьмую группу, составляющую переходъ (или связь) отъ самыхъ крайнихъ галоидныхъ элементовъ къ самымъ крайнимъ и энергическимъ щелочнымъ металламъ.

Недавно я уже высказалъ это мнѣніе въ небольшой популярной статьѣ, помѣщенной въ Научномъ Обозрѣніи, относительно неона

и аргона, и г-нъ Карножицкій предложилъ дополнить это предположеніе и двумя другими газами — криптономъ и ксенономъ.

Въ самомъ дѣлѣ, если-бы спросить любого химика—какія химическія свойства должны имѣть элементы, которые должны стать, напр., между фторомъ и натріемъ, или между хлоромъ и каліемъ, имѣя въ виду, что свойства эти должны быть средними между свойствами двухъ ближайшихъ къ нимъ по атомному вѣсу элементовъ — отвѣтъ долженъ получиться таковъ: эти элементы должны быть лишены всякаго химическаго сродства, такъ какъ они не должны обладать ни электроотрицательными, ни электроположительными свойствами, находясь между двумя крайними представителями химическихъ свойствъ. — Что же касается до самаго атомнаго вѣса этихъ элементовъ, то они вполнѣ подходятъ къ этимъ мѣстамъ, на которыя я предполагаю ихъ поставить:

F—19 —неонъ —20 —Na—23
Cl—35,4—аргонъ —39 [1]) —K —39,2
Br—80 —криптонъ—81,8 —Rb—85,4
J—127 — ксенонъ — 122 —Cs —133.

По поводу этого сообщенія А. И. Горбовъ замѣчаетъ, во первыхъ, что согласно съ мнѣніемъ многоуважаемаго Д. И. Менделѣева (словарь Брокгауза и Эфрона, т. 45, стр. 311) сомнительно, чтобы были извѣстны атомные вѣса этихъ тѣлъ, такъ какъ подъ атомнымъ вѣсомъ подразумѣвается обыкновенно наименьшій вѣсъ, съ которымъ элементъ входитъ въ соединенія, каковыхъ ни для неона, ни для аргона, ни для ихъ гомологовъ неизвѣстно, и во вторыхъ, что на возможность распредѣлить упомянутые тѣла между галоидами и щелочными металлами указалъ сначала Круксъ, затѣмъ самъ Рамзай и многіе другіе.

2) Вл. А. Кистяковскій Двойныя ртутныя соли (предварительное сообщеніе). Годъ назадъ я имѣлъ честь обратить вниманіе общества на значеніе двойныхъ солей серебра въ фотохимическихъ превращеніяхъ. Высказанныя тогда предположенія подтвердились позднѣйшими изслѣдованіями [2]). Такой успѣхъ по-

[1]) Я принимаю для аргона 39 вмѣсто 39,9, но обращаю вниманіе на то, что присутствіе небольшого количества криптона или ксенона въ изслѣдованномъ аргонѣ вѣроятно и увеличиваетъ его атомный вѣсъ. Это очень вѣроятно при одномъ физическомъ способѣ выдѣленія этихъ тяжело-атомныхъ газовъ.

Н. Бекетовъ.

[2]) Объ этихъ работахъ будетъ доложено на одномъ изъ ближайшихъ засѣданій. *Вл. К.*

будилъ меня попытаться распространить мою «химическую теорію» и на другія свѣточувствительныя соединенія, т. е. искать причину свѣточувствительности въ комплексныхъ іонахъ. Естественно было обратиться прежде всего къ ртутнымъ соединеніямъ.

Шорасъ въ 1870 году открылъ свѣточувствительность раствора сулемы въ щавелевокислыхъ соляхъ. Подробнѣе изслѣдовали свѣточувствительность этихъ растворовъ Эдеръ и Ролоффъ. Реакція идетъ на свѣтѣ по равенству $2\,HgCl_2 + K_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2\,KCl + 2CO_2$. Ими уже было высказано предположеніе, что въ растворѣ взятыхъ солей образуется двойная соль. Ролоффъ предполагалъ, что въ такъ называемой Эдеровской смѣси образуется $(NH_4)_2C_2O_4\,HgCl_2$. Однако причину свѣточувствительности не искали въ образованіи двойной соли. Я рѣшилъ попытаться изолировать двойную соль изъ смѣси солей. Оказалось, какъ и нужно было ожидать, что щавелевокислая ртуть растворима въ хлористомъ каліи на холоду, и обильно при нагрѣваніи. Нагрѣваніе нужно вести осторожно, такъ какъ растворъ смѣси солей разлагается при температурѣ выше 50° по вышеприведенному уравненію съ выдѣленіемъ каломели. При охлажденіи раствора HgC_2O_4 въ KCl выдѣлился осадокъ, оказавшійся по анализу (опредѣлены всѣ составныя части) $K_4Hg_2C_2O_4Cl_6$, т. е. двойной солью двойныхъ солей $K_2HgCl_4 + K_2HgC_2O_4Cl_2$. Очистка осадка производится перекристаллизаціей изъ нагрѣтаго воднаго раствора. Соль подъ микроскопомъ представляетъ квадратныя пластинки со срѣзанными углами. Въ поляризованномъ свѣтѣ подъ анализаторомъ играетъ радужными цвѣтами. Въ противоположность образующей ее смѣси простыхъ солей изолированная сложная соль почти не разлагается при кипяченіи ея раствора. Водный растворъ соли разлагается на свѣту съ выдѣленіемъ каломели.

Въ виду того, что предварительные опыты показали, что возможны аналогичныя соли, въ которыхъ калій замѣщается NH_4 или Na, и вѣроятно существованіе солей, въ которыхъ Cl замѣщенъ Br и J, а также щавелевая кислота другими органическими кислотами, я позволяю себѣ этотъ классъ соединеній назвать ртутныя тетарто—соли, Quecksilber-tetartosalzen и открытую соль обыкновенной ртутной тетарто-солью.

А. И. Горбовъ сообщаетъ:

3) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго — прямой синтезъ гексагидроароматическихъ и вообще циклическихъ полиметиленовыхъ кислотъ.

Реакція Ванклина, осуществляющая простой и теоретически

важный переходъ отъ металлорганическихъ соединеній къ кислотамъ, заключается, какъ извѣстно, въ дѣйствіи угольной кислоты на натрійметилъ и натрійэтилъ. Эта интересная, благодаря несложности своей, реакція не имѣла однако развитія благодаря тому обстоятельству, что угольная кислота вступала въ реакцію въ указанномъ направленіи только съ металлорганическими соединеніями щелочныхъ металловъ, соединеніями, которыя не выдѣлены были въ свободномъ состояніи.

Въ послѣдніе два года съ достаточною ясностью опредѣлился вопросъ о значеніи магнійорганическихъ соединеній для цѣлаго ряда синтетическихъ реакцій. Обращая вниманіе на реакціонную подвижность эфирныхъ растворовъ магнійорганическихъ соединеній, естественно было испытать ихъ отношеніе къ угольному ангидриду.

Меня интересовалъ переходъ при помощи магнійорганическихъ соединеній отъ циклическихъ углеводородовъ къ отвѣчающимъ имъ кислотамъ. Гриньяръ, открывшій растворимыя въ эфирѣ магнійорганическія соединенія, недавно примѣнилъ [1]) съ успѣхомъ реакцію Ванклина къ синтезу изовалеріановой и изокапроновой кислотъ. Къ этой же реакціи относятся и мои работы въ области циклическихъ соединеній, давшія положительный результатъ.

Исходнымъ матеріаломъ у меня были синтетическіе іодистый циклогексилъ (іодистый гексаметиленъ), бромистый циклогептилъ и іодидъ метил(1)циклогексанола(3). Всѣ они легко вступаютъ въ эфирной средѣ въ реакцію съ магніемъ, а затѣмъ съ угольной кислотой, выдѣляя труднорастворимыя сложныя соединенія въ видѣ тяжелаго маслянистаго слоя. По разложеніи водою, въ щелочномъ растворѣ находится магніевая соль образовавшейся кислоты, въ эфирномъ же растворѣ нейтральные продукты реакціи — сложные углеводороды бициклическаго характера, какъ продукты реакцій между магніемъ и двумя частицами упомянутыхъ іодидовъ.

Изъ щелочнаго раствора кислоты выдѣляются сѣрной кислотой, извлекаются эфиромъ и подвергаются перегонкѣ. Такимъ образомъ мною синтезированы при выходѣ около 40% теоретическихъ, слѣдующія кислоты:

Гексагидробензойная съ температурой кипѣнія 121° при 14 мм. и съ точкой плавленія 30,5—31°;

Гексагидро-*м*-толуиловая кислота съ температурой кипѣнія 134° при 14 мм.

---

[1]) Ann. de Chim et de phys. 24, [7], 455.

Циклогептанкарбоновая кислота съ температурой кипѣнія 139° при 15 мм. Амидъ этой кислоты плавится послѣ кристаллизаціи изъ воднаго спирта при 192°—193°.

Переходъ отъ магнійорганическихъ соединеній, чрезъ реакцію съ угольнымъ ангидридомъ, къ циклическимъ полиметиленовымъ кислотамъ совершается настолько быстро, что можетъ служить лекціоннымъ опытомъ, прекрасно иллюстрирующимъ послѣдовательный ходъ всѣхъ превращеній, ведущихъ быстро къ синтезу одноосновныхъ кислотъ. О дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ, относящихся къ синтезу циклическихъ полиметиленовыхъ кислотъ, сообщу въ скоромъ времени.

4) Отъ его же имени—о синтезѣ метилвинилкарбинола.

Этотъ непредѣльный вторичный спиртъ, пока еще неизвѣстный, былъ полученъ реакціей акролеина на магнійіодметилъ въ эфирномъ растворѣ. Метилвинилкарбинолъ представляетъ легкоподвижную жидкость съ нѣсколько рѣзкимъ запахомъ и съ температурой кипѣнія 97°; строеніе его:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3—C—OH \\ | \\ H \end{array}$$

Отъ этого спирта я разсчитываю перейти къ бутадіену:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

Студенту Кримбергу, приготовившему для этой работы небольшое количество акролеина, выражаю мою благодарность.

В. Е. Тищенко сообщаетъ —

5) Отъ имени В. В. Марковникова—«α-метиладипиновая кислота». Авторъ указываетъ, что въ условіяхъ опыта, указанныхъ имъ въ предварительномъ сообщеніи (Ж. Р. Х. О. *1900*, 307), при окисленіи азотной кислотой β-метилгексанона α-метиладипиновая кислота образуется, и въ значительныхъ количествахъ. Противоположныя указанія Буво и Тетри, а также Н. А. Сперанскаго ошибочны. Изслѣдованіе продолжается.

6) Отъ имени А. П. Сабанѣева и М. Прозина — о циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ (статья третья). Аналогично тому, какъ изъ хлороформа, анилина и ѣдкаго кали получается фенилкарбиламинъ, а изъ него при дѣйствіи сѣры фениловое горчичное масло—тіокарбанилъ, и съ анилиномъ—тіокарбанилидъ,

такъ изъ трибромэтилена или четырехбромистаго ацетилена, анилина, спиртоваго ѣдкаго кали и сѣрнаго цвѣта авторы получили фенилдикарбиламинъ—$C_2NC_6H_5$, дитіоксанилъ $\begin{matrix} SC \\ | \\ SC \end{matrix} \rangle NC_6H_5$ и дитіоксанилидъ— $\begin{matrix} SC.NHC_6H_5 \\ | \\ SC.NHC_6H_5 \end{matrix}$, послѣдній съ такимъ хорошими выходами, что этотъ пріемъ рекомендуется, какъ способъ полученія его. Отдѣльный опытъ показалъ, что фенилдикарбиламинъ получается при дѣйствіи спиртоваго ѣдкаго кали на смѣсь четырехбромистаго ацетилена съ анилиномъ въ видѣ масла, быстро окисляющагося кислородомъ воздуха въ оксанилъ $C_2O_2NC_6H_5$.

7) Отъ имени А. П. Сабанѣева и Е. Раковскаго—о циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ (статья четвертая). Четырехбромистый ацетиленъ въ присутствіи спиртоваго ѣдкаго кали реагируетъ съ паратолуидиномъ совершенно такъ же, какъ съ анилиномъ. Первоначально образуется дикарбиламинъ $C_2NC_7H_7$., соединяясь съ анилиномъ, онъ образуетъ циклическій амидинъ $C_2H_2(NHC_7H_7)_2NC_7H_7$, а съ другой стороны, присоединяя сѣру и частицу паратолуидина, даетъ дитіооксапаратолуидидъ $C_2S_2(NHC_7H_7)_2$.

8) Отъ имени Н. А. Орлова—о восьмиводномъ гидратѣ сѣрнокислой закиси урана. Авторъ указываетъ, что описанная имъ въ предыдущей статьѣ соль $U(C_2O_4)_2 2K_2C_2O_4 6H_2O$, тождественна съ солью $UO_2 4C_2O_3 2K_2O 5H_2O$, которая была получена годомъ раньше Кольшюттеромъ; авторъ, однако, не видитъ достаточныхъ основаній, чтобы считать ее солью сложной урановощавелевой кислоты. Восьмиводная средняя сѣрнокислая соль закиси урана $U(SO_4)_2 8H_2O$, изученная раньше Раммельсбергомъ, по автору лучше всего получается, если растворъ UO_2SO_4 въ крѣпкомъ спиртѣ съ прибавкой небольшого количества H_2SO_4 оставить на свѣту. Она образуетъ зеленые игольчатые или болѣе крупные ромбоэдрическіе кристаллы; крѣпкій растворъ ея въ слабой H_2SO_4 въ толстомъ слоѣ дихроиченъ: зеленая жидкость просвѣчиваетъ фіолетовымъ цвѣтомъ.

9) Отъ имени К. В. Харичкова—дробное сожиганіе водорода, окиси углерода и изопентана. Авторъ подробно изслѣдовалъ реакцію горѣнія водорода въ смѣси съ парами изопентана и окисью углерода порознь и пришелъ къ выводу, что температура сгоранія, весьма низкая для свободнаго водорода (независящая отъ того, производится ли горѣніе въ атмосферѣ кислорода или воздуха) повышается отъ примѣси вышесказанныхъ трудногорючихъ газовъ. Но это повышеніе, по крайней мѣрѣ для окиси углерода, находится

въ зависимости отъ количества каждой изъ горючихъ составныхъ частей. Свободный водородъ при избыткѣ воздуха или кислорода вполнѣ сгораетъ при 80°, но въ случаѣ присутствія равнаго количества изопентана полное сгораніе наступаетъ лишь при 205°, а въ присутствіи половиннаго количества СО—при 240°. Несмотря на низшую температуру сгоранія СО (290°), сравнительно съ изопентаномъ (выше 315°), окись углерода сильнѣе повышаетъ температуру сгоранія, чѣмъ изопентанъ. Въ виду такой измѣнчивости температуръ сгоранія водорода, зависящихъ отъ всевозможныхъ колебаній состава газовыхъ смѣсей, пользованіе методомъ Винклера для анализа газовъ является рискованнымъ.

Зависимость повышенія температуръ сгоранія водорода отъ состава и др. свойствъ примѣшаннаго къ нему горючаго газа будетъ предметомъ особаго изслѣдованія.

10) Отъ имени А. Рейтлингера—объ опредѣленіи сѣры въ каменномъ углѣ и пиритахъ. Предлагаемый авторомъ способъ представляетъ комбинацію и нѣкоторое измѣненіе способовъ Ешка и Гундесгаагена и Антони и Луккези. Навѣска угля (0,5 гр.) или пирита (0,5 гр.) сожигается со смѣсью чистой MnO_2, K_2CO_3 и MgO (2 : 1 : 1, для угля—2 гр. смѣси, для пирита 4 гр.) въ наклонно-поставленномъ тиглѣ на горѣлкѣ и сгораетъ вполнѣ. Изъ солянокислаго раствора полученной смѣси, амміакомъ отаждается Fe, съ которымъ сполна выдѣляется и SiO_2. Въ фильтратѣ опредѣляется сѣра въ видѣ $BaSO_4$. Вполнѣ удовлетворительные результаты получаются при сожиганіи угля (0,5) только со смѣсью MnO_2 и MgO (0,1—3 гр.).

Получены 98-й и 99-й протоколы отдѣленія химіи общества любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи. Протоколъ содержитъ доклады: Л. А. Чугаева, Л. Г. Якуба, Вл. В. Марковникова и М. П. Попова.

Передъ самымъ засѣданіемъ получена работа Е. Орлова — «окислительное дѣйствіе красной кровяной соли въ щелочной средѣ». Работа будетъ доложена въ слѣдующемъ засѣданіи.

ПОПРАВКА.

Въ протоколѣ отъ 7 марта 1902 г. на стр. 28 въ сообщеніи отъ имени П. В. Казанецкаго напечатано: «дѣйствуя перекисью водорода на соль Пиччини $MoO_2.F_2.2KF.H_2O$ авторъ получилъ соединеніе $MoO_4.2KF.H_2O$». Слѣдуетъ читать формулы—$MoO_3.F_2.2KF.H_2O$ и $MoO_5.F_2.2KF.H_2O$.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

25-го апрѣля 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Меншуткинъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Закрытой баллотировкой избранъ въ члены Общества по Отдѣленію химіи Г. Е. Вагнеръ, предложенный въ засѣданіи 7 марта 1902 года.

Предлагаются въ члены Отдѣленія: Федоръ Аристидовичъ Стамогло, кандидатъ естественныхъ наукъ, предлагаютъ П. И. Петренко-Критченко, Е. С. Ельчаниновъ и П. В. Казанецкій.

Дѣлопроизводитель напоминаетъ членамъ Отдѣленія, что, согласно § 8 Правилъ библіотеки, къ 1 мая книги и журналы возвращаются въ библіотеку для ежегодной ревизіи и провѣрки.

1) С. Я. Левитесъ сообщаетъ матеріалы для изученія процесса застудневанія. Въ предыдущемъ сообщеніи я указалъ на то, что застудневаніе по всему ходу процесса вполнѣ аналогично съ кристаллизаціей, т. е. съ выдѣленіемъ изъ раствора кристаллическихъ тѣлъ. Коллоидъ, выдѣляясь изъ раствора, впитываетъ въ себя всю воду (растворитель), въ которой онъ былъ растворенъ, и образуетъ полужидкую, полутвердую массу, т. е. то, что мы называемъ студнемъ. Многія кристаллическія тѣла также обнаруживаютъ такую же способность при выдѣленіи впитывать въ себя воду—растворитель. Мы предполагаемъ въ этомъ случаѣ, что кристаллоидъ сначала выдѣляется въ коллоидальномъ состояніи и потомъ только переходитъ въ кристаллическое состояніе. Что касается измѣне-

нія скорости студенизаціи подъ вліяніемъ другихъ тѣлъ, то уже ранѣе мною было объяснено, что это зависитъ исключительно отъ измѣненія степени растворимости. Если подъ вліяніемъ новаго тѣла коллоидъ легче растворяется, чѣмъ въ чистомъ растворителѣ—водѣ, то тогда произойдетъ замедленіе процесса студенизаціи и, наоборотъ, ускореніе процесса произойдетъ тогда, когда коллоидъ труднѣе растворяется въ растворѣ новаго тѣла. Такъ какъ клей растворяется очень легко на холоду въ растворѣ роданистыхъ солей, салициловаго натрія среднихъ концентрацій (10—15°/₀) и въ концентрированныхъ растворахъ іодистыхъ солей калія, аммонія и т. п., то изъ этихъ растворовъ при обыкновенной температурѣ клей уже не застуднѣваетъ. Продолжая изслѣдованія процесса застуднѣванія клея и агаръ-агара подъ вліяніемъ дѣйствія электролитовъ и неэлектролитовъ, установлено было, что слѣдующія соли замедляютъ процессъ застуднѣванія: хлориды (K, NH_4, Na, Ca, Ba, Mg, Cu, Cd и Co), NaClO, KBr, NaBr, $NaBrO_3$, $KBrO_3$, KJ, NH_4J, NaJ, нитраты (K, Na, NH_4, Mg и Ba), KCN, роданистыя соли (K, NH_4 и Ba), щелочноземельныя соли уксусной и муравьиной кислотъ, щелочныя соли бензойной, салициловой, пропіоновой, масляной и валеріановой кислотъ и т. д.

Слѣдующія соли ускоряютъ процессъ студенизаціи: сульфаты (K, Na, NH_4, Mg, Cu, Zn и Co), K_2CO_3 и Na_2CO_3, фосфаты (NH_4, Na и K), Na_2AsO_4, оксалаты (K, NH_4 и Na), соли янтарной кислоты (NH_4 и Na), натріевыя и каліевыя соли винной и лимонной кислотъ и т. д. Изъ этого перечня солей мы въ правѣ были бы заключить, что соли одноосновныхъ кислотъ замедляютъ, двух- и болѣе основныхъ кислотъ ускоряютъ застуднѣваніе, если бы щелочныя соли уксусной и муравьиной кислотъ не оказывали обратнаго дѣйствія—ускоренія, а не, какъ слѣдовало ожидать, замедленія. При дальнѣйшемъ изученіи однако удалось установить слѣдующую правильность для солей предѣльныхъ жирныхъ кислотъ. Щелочныя соли отъ муравьиной до пропіоновой ускоряютъ процессъ студенизаціи, начиная съ пропіоновой правильно замедляютъ.

Изъ неэлектролитовъ изучено было вліяніе спиртовъ. Первый членъ ряда $C_nH_{2n+1}OH$ метиловый спиртъ нѣсколько ускоряетъ, а слѣдующіе затѣмъ члены до бутиловыхъ включительно понижаютъ. Углеводы, глюкоза и галактоза незамѣтно ускоряютъ, тростниковый сахаръ значительно. Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ второй выводъ, что тѣ тѣла, которыя замедляютъ студенизацію, будутъ понижать температуру застуднѣванія клея и, наоборотъ,

ускоряющія студенизацію будутъ повышать температуру плавленія студня—фактъ, провѣренный Паули и одинаково справедливый, какъ для клея, такъ и для агаръ-агара.

На процессъ задтуднѣванія агаръ-агара въ большинствѣ случаевъ соли одноосновныхъ кислотъ оказываютъ такое же дѣйствіе, какъ при студенизаціи клея, хотя многія одноосновныя соли не оказываютъ почти никакого вліянія, напр. хлориды K, NH_4 и Na, тѣ же соли бромистоводородной кислоты; замѣтное замедленіе оказываютъ іодиды, нитраты (K, NH_4, Na и Mg), роданаты (K, NH_4 и Ba), бензойныя соли щелочныхъ металловъ, соли салициловой кислоты. Изъ солей кислотъ жирнаго ряда замедленіе начинается повидимому съ солей янтарной кислоты и т. д.

Спирты оказываютъ такое же дѣйствіе, какъ при клеѣ; дву- и трехъ-атомные фенолы весьма значительно замедляютъ процессъ застуднѣванія агаръ-агара.

2) В. Н. Ипатьевъ сообщаетъ отъ своего имени и обучающагося въ артиллерійской академіи поручика Огоновскаго — о присоединеніи галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ углеводородамъ. Существующее правило В. В. Марковникова относительно порядка присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ этиленовымъ углеводородамъ до сихъ поръ является общепринятымъ. Въ настоящее время докладчикомъ было наблюдено, что при присоединеніи бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ изобутилену, добытому изъ первичнаго іодюра изобутиловаго спирта по способу Бутлерова, получается не однородный бромюръ, а смѣсь: третичнаго бромистаго изобутила и первичнаго іодистаго изобутила. Послѣдній не растворяется при нагрѣваніи съ водой и при обработкѣ съ ѣдкимъ спиртовымъ кали далъ газъ, который съ NOCl далъ кристаллическое соединеніе съ т. п. 97°—98°.

Тотъ же самый изобутиленъ при пропусканіи въ іодистоводородную кислоту (1,96) далъ іодюръ, который весь растворился въ водѣ и далъ триметилкарбинолъ; это обстоятельство указываетъ на чистоту изобутилена, и находится въ противорѣчіи съ фактомъ, сообщеннымъ С. Н. Реформатскимъ въ курсѣ Органической химіи (въ примѣчаніи на стр. 56, изд. 1901 года). Для полученія хлористаго бутила былъ примѣненъ тотъ же самый способъ. Изобутиленъ былъ пропущенъ въ уксусную кислоту, въ которую пропускался газообразный хлористый водородъ. Полученный хлорюръ повидимому былъ однороденъ, потому что главная масса его кипѣла 50° — 51° и только ничтожное количество перешло

51°—55°. Изслѣдованіе будетъ продолжено съ другими углеводородами.

3) В. Н. Ипатьевъ сообщаетъ о дальнѣйшихъ опытахъ съ пирогенетическими контактными реакціями. При пропусканіи сухого изобутилена, полученнаго изъ іодюра изобутиловаго спирта по способу Бутлерова, черезъ накаленную трубку, въ которой помѣщались куски графитоваго тигля при 480°—500°, онъ не изомеризуется въ псевдобутиленъ, а при этой температурѣ начинаетъ уже разлагаться; изъ продуктовъ его распада выдѣленъ пропиленъ, водородъ и предѣльные углеводороды.

Изобутиловый спиртъ при пропусканіи черезъ трубку, въ которую были положены куски графитоваго тигля, при 420°—450° разлагается на бутиленъ и воду, причемъ бутиленъ представляетъ изъ себя чистый изобутиленъ.

Точно также, изобутиловый спиртъ при прилитіи къ расплавленному хлористому цинку, помѣщенному въ стеклянной колбѣ, которая нагрѣвалась на свинцовой ваннѣ при 420°—450°, разложился на воду и чистый изобутиленъ.

При дальнѣйшихъ опытахъ будетъ выяснено вліяніе температуры на чистоту изобутилена, получаемаго контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта.

При пропусканіи паровъ алкоголей черезъ стеклянную трубку, въ которой былъ положенъ алюминій въ видѣ мелкаго порошка, происходитъ контактное разложеніе иного характера, чѣмъ это наблюдалось при другихъ возбудителяхъ пирогенетическихъ разложеній. Изъ этиловаго спирта, кромѣ алдегиднаго и этиловаго разложенія, наблюдалось еще образованіе непредѣльнаго діэтиленоваго углеводорода—дивинила въ замѣтныхъ количествахъ. Для отдѣленія его отъ этилена онъ былъ переведенъ въ тетрабромистое соединеніе съ т. п. 115°—116°, которое по анализу оказалось отвѣчающимъ формулѣ $CH_2Br—CHBr—CHBr—CH_2Br$. Изъ него дѣйствіемъ цинковой пыли и спирта былъ полученъ самъ углеводородъ бутадіенъ или дивинилъ, который былъ пропущенъ въ уксусный растворъ бромистаго водорода. Выдѣленный бромюръ кипѣлъ 102°—107°, имѣлъ непредѣльную натуру и произошелъ вслѣдствіе присоединенія только одной частицы бромистаго водорода, т. е. явленіе присоединенія бромистаго водорода къ этому углеводороду очень подобно присоединенію брома къ этому углеводороду, какъ это наблюдалъ Тиле. Изслѣдованіе продолжается.

4) К. И. Дебу сообщаетъ отъ имени слушательницъ Выс-

шихъ Женскихъ Курсовъ—г-жъ Войнаровской и Наумовой—результаты техническаго анализа масла изъ арбузныхъ сѣмянъ.

В. Е. Тищенко сообщаетъ:

5) Отъ имени В. А. Плотникова—объ электропроводности растворовъ въ бромистомъ этилѣ. Растворы въ бромистомъ этилѣ $AlBr_3$ и комплекснаго соединенія $AlBr_3.Br_2.C_2H_5Br.CS_2$ проводятъ электрическій токъ, хотя значительно слабѣе водныхъ растворовъ нейтральныхъ солей. Молекулярная электропроводность нормальныхъ растворовъ $AlBr_3$ почти въ 3 раза превышаетъ электропроводность децинормальныхъ. Для децинормальныхъ растворовъ электропроводность комплекснаго соединенія почти въ 70 разъ превышаетъ электропроводность чистаго $AlBr_3$. При электролизѣ раствора $AlBr_3$ на катодѣ осаждается металлическій Al; при пропусканіи тока черезъ растворъ комплекснаго соединенія не удалось обнаружить продуктовъ электролиза.

6) Отъ имени Л. Писаржевскаго—нѣсколько словъ о надвольфрамовой, над-урановой и надванадіевой кислотахъ. Въ этомъ сообщеніи авторъ приходитъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1) Кромѣ надвольфрамовой кислоты формулы $WO_2(OH)(O_2H)$ существуетъ еще надвольфрамовая формулы $WO_2(O_2H)_2$, а при низкой температурѣ, по всей вѣроятности, также и надвольфрамовая состава $WO(O_2H)_4$; въ первой отношеніе W : O (акт.) = 1 : 1, во второй = 1 : 2 и въ третьей = 1 : 4.

2) Надвольфрамовая кислота въ растворѣ распадается, отщепляя H_2O_2, причемъ, если въ растворѣ находится большой избытокъ H_2O_2 (свободной), то реакція происходитъ вѣроятно по уравненію:

$$WO_2(O_2H)_2 + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)(O_2H) + H_2O_2,$$

при меньшемъ содержаніи свободной H_2O_2, вѣроятно, начинаетъ распадаться и $WO_2(OH)(O_2H)$ по уравненію

$$WO_2(OH)(O_2H) + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)_2 + H_2O_2$$

3) Соль над-урановой кислоты состава $(Na_2O_2)UO_4$ въ водномъ растворѣ распадается, причемъ образуется въ растворѣ свободная перекись водорода.

4) При раствореніи пятиокиси ванадія (V_2O_5) въ растворѣ перекиси водорода образуется надванадіевая кислота состава HVO_4, которая представляетъ собою сравнительно довольно сильную кислоту.

5) Тѣ надкислоты, которыя при дѣйствіи H_2SO_4 выдѣляютъ перекись водорода, можно разсматривать, какъ соли послѣдней состава: $VO_2(O_2H)$ (надванадіевая), $WO_2(OH)(O_2H)$, $WO_2(O_2H)_2$ (над-

вольфрамовая), $MoO_2(OH)(O_2H)$, $MoO_2(O_2H)_2$ (надмолибденовая), $UO_2(OH)(O_2H)$ (над-урановая), въ которыхъ одинъ изъ водородовъ перекиси водорода замѣщенъ радикалами: VO_2 (ванадилъ), $UO_2(OH)$ и т. д.

7) Отъ имени его-же—дѣйствіе перекиси водорода и хлорноватистокислаго натрія на окиси торія, цирконія и церія.

Выводы автора слѣдующіе:

1) При дѣйствіи перекиси водорода на азотнокислые торій и цирконій происходитъ реакція, вѣроятно, по уравненію:

$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 = Th(O_2H)_4 + 4HNO_3$$

или

$$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H^{\cdot}O_2H' = Th(O_2H)_4 + 4H;$$

образовавшаяся перекись торія гидролизуется, давая $Th(O_2H)(OH)_3$ по уравненію:

$$Th(O_2H)_4 + 3H_2O = Th(O_2H)(OH)_3 + 3H_2O_2$$

2) Образовавшіяся такимъ образомъ перекиси торія и цирконія, равно какъ и перекись церія, проще всего разсматривать какъ основныя соли перекиси водорода, какъ одноосновной кислоты:

$$Th(O_2H)(OH)_3, \; Zr(O_2H)(OH)_3 \text{ и } Ce(O_2H)(OH)_3.$$

3) При дѣйствіи NaOCl на гидраты окисей торія и цирконія образуются ихъ перекиси по уравненію:

$$M(OH)_4 + NaOCl = M(O_2H)(OH)_3 + NaCl$$

4) Перекиси эти образуются также при пропусканіи тока черезъ щелочной растворъ NaCl, въ которомъ взболтаны гидраты окисей торія и цирконія, причемъ, какъ показали количественные опыты съ $Th(OH)_4$, 1) при одной и той же температурѣ и силѣ тока выходъ на ThO_3 [количество (въ процентахъ) ThO_2, превратившееся въ ThO_3] не зависитъ отъ количества взятаго для опыта $Th(OH)_4$; 2) при одной и той же силѣ тока съ увеличеніемъ температуры (въ предѣлахъ отъ 2° до 45°) выходъ на ThO_3 увеличивается; 3) при одной и той же температурѣ съ увеличеніемъ силы тока (въ пред. отъ 0,6—2,2 амп.) выходъ на ThO_3 также увеличивается.

8) Отъ имени С. Танатара и М. Левина — о недокисяхъ кадмія. Матеріаломъ для полученія недокисей служили двѣ основныя соли, искусственно полученныя смѣшеніемъ щавелевокислаго кадмія съ окисью кадмія, первая одной частицы соли съ одной частицею окиси, а вторая двухъ частицъ соли съ одной частицею окиси. При прокаливаніи первой соли въ запаянной съ одного конца

трубочкѣ получается недокись кадмія состава Cd_3O_2 и выдѣляется CO_2 и CO по уравненію $3(C_2CdO_4 + CdO) = 2Cd_3O_2 + 5CO_2 + CO$. Темно-зеленый порошокъ Cd_3O_2 разлагается слабой HCl на CdO и очень мелкій металлическій Cd, но не представляетъ смѣси, такъ какъ ртутью не извлекается кадмія. Нагрѣваніемъ выше температуры образованія въ отсутствіи воздуха соединеніе распадается на CdO и Cd.

Другая недокись кадмія—Cd_2O получается при накаливаніи соли $2C_2CdO_4 + CdO$ въ видѣ зеленаго сходнаго съ предыдущимъ порошка. Реакція идетъ по уравненію:

$$4C_2CdO_4 + 2CdO = 3Cd_2O + 7CO_2 + CO$$

Составъ этой недокиси подтверждается анализомъ газовъ, образующихся при реакціи и тѣмъ, что при обработкѣ соляной кислотой получается больше, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ, металлическаго кадмія согласно уравненію $Cd_2O + 2HCl = CdCl_2 + H_2O + Cd$. Авторы, кромѣ того, подкрѣпляютъ свои соображенія термохимическими изслѣдованіями.

9) Отъ имени А. Лидова — къ вопросу объ инертной части воздуха.

Находя что измѣненія въ составѣ воздуха болѣе рѣзко должны отражаться на содержаніи его инертной части, чѣмъ на содержаніи кислорода, авторъ примѣнилъ для опредѣленія инертной части воздуха описанный имъ методъ прямого поглощенія азота (пропусканіе газа черезъ накаленную смѣсь магнія и окиси кальція, разложеніе азотистаго магнія щелочью и титрованіе аммiака). На основаніи многочисленныхъ опредѣленій авторъ приходитъ къ слѣдующему:

1) Составъ инертной части воздуха не остается постояннымъ, а подобно, и, вѣроятно, въ связи съ измѣненіемъ процентнаго содержанія кислорода непрерывно измѣняется. Предѣлы этихъ измѣненій довольно значительны и въ нѣкоторыхъ исключительныхъ случаяхъ доходятъ до 7% — 8% по объему.

2) Судя по полученнымъ даннымъ, наиболѣе рѣзкія и неожиданныя колебанія въ составѣ воздуха замѣчаются осенью.

3) Когда почва замерзла и нѣтъ обмѣна между атмосфернымъ воздухомъ и воздухомъ, заключеннымъ въ почвѣ, т. е. когда прекращается такъ называемое «дыханіе земли», составъ атмосфернаго воздуха остается значительно болѣе постояннымъ.

4) Такъ какъ найденное болѣе высокое противъ нормы, въ нѣкоторыхъ случаяхъ около и даже выше 80%, содержаніе азота,

не можетъ быть объяснено погрѣшностью анализа, такъ какъ погрѣшность въ сторону бо́льшихъ чиселъ совершенно неправдоподобна, то приходится допустить присутствіе въ воздухѣ какого-нибудь сложнаго азотистаго соединенія, при прокаливаніи съ металлическимъ магніемъ распадающагося съ выдѣленіемъ азота.

10) Отъ имени С. Фокина — о составѣ льняного масла. (Предв. сообщ.). Главною составною частью льняного масла является льняная кислота, затѣмъ 22%—25% линоленовой к. и около 5% твердыхъ жирныхъ кислотъ. Такое заключеніе авторъ дѣлаетъ на основаніи опредѣленія іоднаго числа жирныхъ кислотъ масла, полученнаго экстракцiей, іоднаго числа жидкихъ кислотъ изъ него-же, а также на основаніи опытовъ бромированія жирныхъ кислотъ изъ этого масла. Производя бромированіе при различныхъ условіяхъ авторъ всегда получалъ 22%—25% гексабромстеариновой кислоты, и отсюда выводитъ, что эта кислота получается присоединеніемъ брома къ линоленовой, какъ думаетъ Гацура, а не присоединеніемъ брома и замѣщеніемъ водорода въ льняной кислотѣ, какъ принимаетъ А. Реформатскій. Льняная кислота льняного масла и изъ другихъ маселъ, напр. хлопчатниковаго, кунжутнаго, подсолнечнаго не тождественны, а изомерны, такъ какъ изъ послѣдняго получается тетрабромстеариновая кислота, плавящаяся при 114°—116°, а изъ первой плавящаяся при 98°—101°. Этимъ предварительнымъ сообщеніемъ авторъ желаетъ оставить за собою право на продолженіе работы.

11) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго—къ синтезу бензойной и α-толуиловой кислотъ. Разработывая теоретически и экспериментально вопросъ о строеніи ароматическаго ядра и вообще ароматическихъ соединеній, Кекуле, какъ извѣстно, изучалъ реакцію влажной угольной кислоты въ присутствіи натрія на галоидопроизводныя ароматическихъ углеводородовъ. Реакція эта вполнѣ аналогична реакціи Ванклина; послѣдній дѣйствовалъ угольнымъ ангидридомъ на готовый натрійэтилъ, тогда какъ въ реакціи Кекуле только теоретически приходится признать образованіе металлорганическаго соединенія, какъ промежуточной формы, необходимой для дальнѣйшаго теченія реакціи. Эта реакція выражается слѣдующимъ уравненіемъ:

$$C_6H_5.Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5 - COONa + NaBr$$

Кекуле удалось такимъ образомъ получить рядъ кислотъ и связать ихъ строеніе со строеніемъ галоидозамѣщенныхъ бензоловъ.

Однако реакція эта, теоретически весьма интересная, не имѣла большого приложенія вслѣдствіе того, что теченіе ея протекаетъ медленно, направляется въ различныя стороны, а наиболѣе важный продуктъ—кислота — образуется въ незначительныхъ количествахъ и является только однимъ изъ многихъ тѣлъ, возникающихъ при указанномъ взаимодѣйствіи.

Нужно однако замѣтить, что изъ изомерныхъ ароматическихъ галоидопроизводныхъ вступаютъ въ данную реакцію, какъ показалъ Кекуле, только тѣ, въ которыхъ галоидъ находится въ ядрѣ; эта реакція неосуществима, напримѣръ, для бромистаго бензила.

Въ связи съ работой моей о синтезѣ гексагидроароматическихъ кислотъ, сообщенной уже нашему обществу, находятся и тѣ наблюденія, которыя желалъ-бы описать.

Для того, чтобы испытать еще и на другихъ примѣрахъ реакціонную подвижность магній-органическихъ соединеній, я остановился пока на двухъ случаяхъ, наиболѣе рѣзко опредѣляющихъ, по моему мнѣнію, значеніе магнія въ синтетическихъ реакціяхъ. Это—синтезъ бензойной кислоты, трудно протекающій по реакціи Кекуле, и синтезъ α-толуиловой (фенилуксусной) кислоты, которая только что упомянутой реакціей получена быть не могла.

Эфирный растворъ магнійіодфенила получается очень легко, и реакція для 24,4 гр. іодбензола, 2,4 магнія въ присутствіи безводнаго эфира заканчивается въ $^1/_4$ часа при обыкновенной температурѣ. Достаточно затѣмъ въ теченіе 5—10 минутъ пропускать при обыкновенной же температурѣ сухой угольный ангидридъ для того, чтобы изъ эфирнаго раствора выдѣлился продуктъ реакціи — комплексныя магнійорганическія соединенія въ видѣ тяжелаго маслянистаго слоя. По разложеніи водою въ щелочномъ растворѣ находится магніевая соль бензойной кислоты, которая и выпадаетъ при подкисленіи раствора сѣрной кислотой. Бензойная кислота, такимъ образомъ полученная, была извлечена эфиромъ, эфирный растворъ промытъ водою въ присутствіи сѣрноватистой щелочи и по удаленіи эфира въ результатѣ получено было 7 гр. вполнѣ чистой бензойной кислоты съ темп. плавленія 121°, что составляетъ 60% теоретическаго выхода.

Всѣ манипуляціи при данномъ синтезѣ занимаютъ менѣе 1 часа времени, если работать съ указанными выше количествами, а потому синтезъ этотъ можетъ служить превосходнымъ лекціоннымъ опытомъ.

Также быстро и съ хорошими выходами идетъ реакція синтеза α-толуиловой (фенилуксусной) кислоты при дѣйствіи угольнаго ангидрида на магнійхлорбензилъ въ эфирномъ растворѣ; комплексныя соединенія, образующіяся при этомъ, выдѣляются въ кристаллическомъ состояніи, и по разложеніи даютъ фенилуксусную кислоту; послѣ первой кристаллизаціи изъ воднаго спирта она показала надлежащую темп. плавленія 77°. Такимъ образомъ быстро осуществляется и тотъ синтезъ, который по реакціи Кекуле совершенно не идетъ.

Значеніе магнійорганическихъ соединеній еще рѣзче выступаетъ на видъ, если обратить вниманіе на то, что эфирные растворы цинкіодалкиловъ съ угольной кислотой не реагируютъ вовсе. Я убѣдился въ этомъ слѣдующимъ опытомъ: эквивалентныя количества цинка, въ небольшихъ кускахъ, и іодистаго этила были запаяны въ трубкахъ въ присутствіи безводнаго эфира и нагрѣты до 100° въ теченіе нѣсколькихъ часовъ. Цинкъ почти весь вошелъ въ реакцію, эфирный растворъ цинкіодэтила слабо дымитъ на воздухѣ, энергично реагируетъ съ водою, но совершенно пассивенъ къ угольной кислотѣ. Не смотря на продолжительное пропусканіе угольной кислоты, образованія сложныхъ магнійорганическихъ соединеній не наблюдается и по разложеніи водою пропіоновой кислоты не было найдено.

Несомнѣнно, слѣдовательно, рѣзкое различіе въ реакціонной дѣятельности магнійорганическихъ и цинкорганическихъ соединеній. Только первыя въ ихъ отношеніи къ угольной кислотѣ должны занять первенствующее положеніе въ разработкѣ синтетическихъ методовъ. Въ магніѣ сильнѣе выраженъ электроположительный характеръ, чѣмъ въ цинкѣ, и въ этомъ можно искать причину той энергіи, съ какой магнійорганическія соединенія, типа R—Mg—X [1]), реагируютъ съ угольной кислотой. Реакція угольнаго ангидрида на магнійіодбензолъ можетъ быть выражена такимъ уравненіемъ:

$$C_6H_5 - Mg - J + CO_2 = C_6H_5 - CO.OMgJ$$
$$C_6H_5 - CO.OMgJ + H_2O = C_6H_5 - CO.OH + MgO + HJ$$

12) Отъ имени А. М. Настюкова—о реакціи между бензоломъ и целлюлозой. (II сообщеніе). Описанная авторомъ въ предварительномъ сообщеніи [2]) тетрафенилцеллюлоза по дальнѣйшимъ изслѣдованіямъ оказалась болѣе сложнымъ соединеніемъ, содержащимъ сѣру. Авторъ даетъ для соединенія, высушеннаго до постояннаго вѣса въ эксикаторѣ формулу $C_{180}H_{134}O_{25}S_2$ и для высушеннаго при

[1]) X — галоидъ.
[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 109.

105°—110° $C_{180}H_{128}O_{22}S_2$. При сухой перегонкѣ главнымъ продуктомъ реакціи является толуолъ, а при окисленіи марганцовокаліевой солью—бензойная кислота, изъ чего авторъ выводитъ, что фенильныя группы замѣщаютъ въ целлюлозѣ водороды, стоящіе при угляхъ, а не водороды водныхъ остатковъ.

13) Отъ имени Е. Орлова,—примѣненіе сѣрнокислаго гидразина при нѣкоторыхъ анализахъ, производимыхъ дѣйствіемъ окислителей въ щелочной средѣ. Сѣрнокислый гидразинъ въ щелочной средѣ, какъ извѣстно, окисляется съ выдѣленіемъ азота въ количествѣ, эквивалентномъ дѣйствующему кислороду: $N_2H_4H_2SO_4+O_2=$ $=N_2+H_2SO_4+2H_2O$. Реакція въ большинствѣ случаевъ идетъ легко. Это свойство гидразина авторъ примѣняетъ при анализахъ окисленіемъ въ щелочной средѣ. Сперва устанавливается титръ даннаго щелочного окислителя по количеству азота, выдѣляемаго имъ изъ сѣрнокислаго гидразина. Такимъ титрованнымъ растворомъ обрабатывается анализируемое вещество и по окончаніи реакціи прибавляется сѣрнокислый гидразинъ. Число куб. сант. выдѣлившагося азота укажетъ, сколько осталось избыточнаго кислорода въ употребленномъ окислителѣ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и содержаніе изслѣдуемаго вещества въ навѣскѣ. Этотъ методъ авторъ примѣняетъ при реакціяхъ окисленія: 1) красной кровяной солью и ѣдкимъ кали по уравненію: $2K_3FeCy_6 + 2KHO = 2K_4FeCy_6 + H_2O + O$; 2) $KMnO_4$ въ щелочномъ растворѣ: $6KMnO_4=3K_2O+2Mn_3O_4+13O$; 3) растворомъ бѣлильной извести и вообще хлоромъ, бромомъ и іодомъ въ щелочной средѣ. Способы подробно описаны въ статьѣ. Этотъ способъ авторъ примѣняетъ для анализа продажной красной кровяной соли, для опредѣленія количества мышьяковистаго ангидрида въ продажномъ, окиси сурьмы въ рвотномъ камнѣ, глицерина въ сыромъ буромъ глицеринѣ и т. д.

По изслѣдованіямъ автора, соли желѣзистосинеродистаго серебра въ щелочной средѣ возстановляются до металла, соли желѣзистосинеродистой мѣди окисныя до закисныхъ, а соли желѣзистосинеродистой ртути до металлической ртути. Первая реакція позволяетъ производить анализъ продажной желтой соли, послѣдняя—опредѣлять ртуть въ соляхъ окиси.

По поводу этого сообщенія К. В. Харичковъ замѣтилъ слѣдующее: О примѣненіи гидразина для количественнаго анализа было публикуемо разными авторами въ «J. für anal. Chemie» еще въ прошломъ году и между прочимъ этотъ способъ разработанъ для опредѣленія сѣрной кислоты, свободной и связанной. Вообще газометрическій методъ разработывался давно, но въ лабораторной практикѣ не привился.

14) Отъ имени его же—іодированіе ализариновъ. (Анализъ ализариновъ). При дѣйствіи $^{1}/_{10}$ нормальнаго раствора іода на ализаринъ въ растворѣ буры идетъ на молекулу ализарина 14 атомовъ іода. Эту реакцію авторъ примѣняетъ для опредѣленія содержанія ализарина въ продажномъ ализаринѣ.

15) Отъ имени студ. Д. Черневскаго—о содержаніи масла въ сѣменахъ хлопчатника различнаго происхожденія, культивированнаго въ Средней Азіи. При экстрагированіи эфиромъ въ аппаратѣ Сокслета пяти образцовъ сѣмянъ хлопчатника изъ Средней Азіи найдено масла въ сѣменахъ.

Американскихъ Упландъ . . .	21,91%	Бухарскихъ I	17,15%
» изъ Андижана.	23,46%	» II	17,75%
Египетскихъ	23,35%		

16) Отъ имени студ. Ф. Саросѣка — о составѣ дубильнаго матеріала «Таранъ». «Таранъ» — измельченный корень растенія, произрастающаго въ Средней Азіи; при анализѣ по методу Симанда и Вейса въ немъ найдено 17% дубильнаго вещества, усвояемаго кожей.

Памяти Иннокентія Ивановича Канонникова.

Василія Сорокина.

Ин. Ив. Канонниковъ родился въ 1854 году въ Иркутской губ.; но образованіе онъ получилъ въ Казани, и почти вся послѣдующая дѣятельность его протекла тамъ же. По окончаніи курса во 2-й Казанской гимназіи онъ поступилъ въ Казанскій Университетъ, гдѣ и кончилъ курсъ со степенью кандидата естественныхъ наукъ въ 1875 г. За сочиненіе на тему: «Изслѣдованіе примѣнимости синтеза вторичныхъ алкоголей изъ муравейнаго эфира къ приготовленію такихъ же алкоголей со смѣшанными одноатомными радикалами предѣльныхъ и непредѣльныхъ соединеній» онъ получилъ золотую медаль. Съ осени 1875 до весны 1884 г. съ небольшимъ перерывомъ, когда онъ уѣзжалъ въ Сибирь, Ин. Ив. занималъ мѣсто лаборанта сначала при медико-химической, потомъ при технической лабораторіи. Защитивши въ концѣ 1880 г. диссертацію на степень магистра химіи, онъ сдѣлался приватъ-доцентомъ и преподавалъ физическую и теоретическую химію, а также временно общій курсъ физики; потомъ онъ руководилъ занятіями по коли-

чественному химическому анализу. Въ маѣ 1884 г. онъ избранъ былъ доцентомъ технической химіи въ Московскій Университетъ; осенью защитилъ въ Петербургскомъ Университетѣ докторскую диссертацію, а въ концѣ 1884 г. утвержденъ былъ экстраординарнымъ профессоромъ Московскаго Университета. Въ мартѣ 1886 г. онъ переведенъ былъ, по собственному желанію, ординарнымъ профессоромъ по каѳедрѣ технологіи и технической химіи въ Казанскій Университетъ, гдѣ и оставался до смерти.

Научныя работы Канонникова начались еще во время его студенчества въ лабораторіи проф. А. М. Зайцева. Въ 1874 г. онъ напечаталъ первую статью: «Замѣтка относительно приготовленія хлорангидридовъ жирныхъ кислотъ», и въ томъ же году появилась совмѣстная работа его и проф. Зайцева: «Новый синтезъ вторичнаго бутильнаго алкоголя». Затѣмъ въ «Журналѣ Физико-Химическаго Общества» появилось еще нѣсколько работъ его по органической химіи. Однако вскорѣ Ин. Ив. избираетъ другую область для своихъ изслѣдованій, и всѣ послѣдующія работы его относятся къ физической химіи и связаны съ свѣтопреломляющей способностью химическихъ соединеній.

Первыя изслѣдованія его, которыя составили предметъ магистерской диссертаціи, относятся къ жидкимъ непредѣльнымъ органическимъ соединеніямъ, и цѣлью ихъ была провѣрка и дальнѣйшее развитіе идеи о вліяніи двойной связи углеродныхъ атомовъ на величину свѣтопреломляющей способности. Дальше Канонниковъ обратился къ изученію свѣтопреломляющей способности твердыхъ веществъ въ растворахъ, при чемъ онъ изслѣдовалъ большое число органическихъ соединеній и на основаніи полученныхъ данныхъ дѣлалъ заключеніе о химическомъ строеніи ихъ [1]), а затѣмъ изслѣдовалъ свѣтопреломляющую способность растворовъ солей, откуда вычислялъ эквиваленты рефракціи многихъ элементовъ [2]).

Дальнѣйшія работы Канонникова имѣли цѣлью выяснить соотношеніе между вращательной и свѣтопреломляющей способностью химическихъ соединеній. Изъ своихъ экспериментальныхъ изслѣдованій онъ вывелъ, что соотношеніе это выражается такой формулой:

$$\alpha = A\varphi \pm B$$

[1]) О соотношеніяхъ между составомъ и свѣтопреломляющей способностью химическихъ соединеній. Часть 1. Казань. 1883.

[2]) Изслѣдованіе свѣтопреломляющей способности растворовъ составляетъ экспериментальную часть докторской диссертаціи: О свѣтопреломляющей способности химическихъ соединеній. Казань. 1884.

гдѣ α = уголъ вращенія плоскости поляризаціи, φ = минимумъ отклоненія преломленнаго луча, A и B—константы, зависящія отъ природы вещества при прочихъ равныхъ условіяхъ. Отношеніе этихъ константъ A/B остается постояннымъ для того вещества, которое было взято для растворенія даннаго оптически-дѣятельнаго тѣла, и не зависящимъ отъ природы и свойствъ послѣдняго. Далѣе, константы эти находятся въ опредѣленномъ отношеніи къ удѣльному вращенію растворeннаго вещества:

$$(\alpha) = A.x = B/y,$$

гдѣ x и y—коэффиціенты, зависящіе только отъ природы растворителя. Благодаря этому получается возможность опредѣлять удѣльное вращеніе всякаго оптически-дѣятельнаго вещества изъ вращенія его растворовъ, исключая совершенно вліяніе природы растворителя, концентраціи растворовъ и ихъ плотности. Необходимо только опредѣлить для двухъ какихъ-нибудь совершенно произвольныхъ растворовъ величины угловъ вращенія и минимумъ преломленія, для того, чтобы можно было вычислить константы A и B, и тогда съ помощью коффиціентовъ x и y, опредѣленныхъ для даннаго растворителя разъ навсегда, мы получаемъ совершенно точную величину удѣльнаго вращенія, свободную отъ постороннихъ вліяній.

Переходя къ позднѣйшимъ работамъ Канонникова, я не буду останавливаться на статьѣ его—«О свѣтополяризующей способности химическихъ соединеній», такъ какъ въ ней вопросъ, можно сказать, только поставленъ, и самъ авторъ, не смотря на интересъ, какой представляла разработка его, уклонился въ другую сторону, принявшись за изслѣдованіе вопроса объ истинной плотности химическихъ соединеній. Въ этой работѣ, которой Ин. Ив. посвятилъ нѣсколько лѣтъ, онъ исходитъ изъ формулированнаго Ф. Экснеромъ понятія объ истинной плотности вещества, выражающейся формулой:

$$D = \frac{d}{v} = \frac{d}{(n^2-1)/(n^2+2)}$$

гдѣ D—истинная плотность, d—плотность, опредѣляемая при обычныхъ условіяхъ, т. е. вѣсъ единицы кажущагося объема, а v—дѣйствительный объемъ, т. е. объемъ той части кажущагося, которая дѣйствительно наполнена веществомъ; n—показатель преломленія даннаго вещества. Экснеръ коснулся вопроса объ истинной плотности мимоходомъ и только по отношенію къ газообразнымъ тѣламъ. Но такъ какъ Канонниковъ доказалъ, что истинная плотность для тѣла въ жидкомъ и газообразномъ состояніи одинакова,

то это позволило ему распространить изслѣдованіе и на жидкія вещества. Помножая величину истинной плотности на вѣсъ частицы, Канонниковъ получаетъ молекулярную плотность, величина которой характеризуетъ данное тѣло и находится въ теснѣйшей зависимости отъ его состава и химическаго строенія. Изслѣдованіе охватило органическія соединенія, и до сихъ поръ напечатаны результаты, касающіеся молекулярной плотности углеводородовъ, кислородныхъ и азотистыхъ соединеній. Незадолго до смерти Ин. Ив. окончилъ послѣднюю главу своей работы, обнимающую галоидныя сѣрусодержащія производныя, которая, вѣроятно, скоро появится въ печати. Въ своихъ изслѣдованіяхъ Канонниковъ только мимоходомъ касается опредѣленія истинной плотности веществъ въ растворѣ; онъ предполагалъ заняться этимъ интереснымъ вопросомъ послѣ окончанія своихъ изслѣдованій однородныхъ веществъ, но смерть прервала его занятія. Заключенія, къ которымъ приходитъ авторъ этого обширнаго изслѣдованія, въ самыхъ общихъ чертахъ можно формулировать такимъ образомъ: 1) Въ непредѣльныхъ соединеніяхъ присутствіе этиленныхъ связей или замкнутой группировки отражается всегда опредѣленнымъ образомъ на величинѣ молекулярной плотности. 2) Вступленіе кислорода въ частицу вліяетъ на величину молекулярной плотности неодинаково, смотря по тому, входитъ-ли кислородъ въ видѣ гидроксильной, карбонильной или эфирной группировки. 3) Въ кислородныхъ соединеніяхъ молекулярная плотность часто измѣняется вслѣдствіе полимеризаціи, энолизаціи (превращенія карбонильнаго кислорода въ гидроксильный съ образованіемъ этиленной связи) и аллотропизаціи кислорода (превращенія его въ 4- и даже 6-атомное состояніе). 4) Вліяніе азота на величину молекулярной плотности проявляется различно въ зависимости отъ того, находится-ли онъ въ 3-, 5-, или 7-атомномъ состояніи. Вступленіе азота въ замкнутую цѣпь, состоящую изъ углеродныхъ атомовъ, не измѣняетъ вліянія таковой на величину молекулярной плотности соединенія; двойная-же и вообще многократная связь между атомами азота и азота и углерода не оказываетъ вліянія на величину молекулярной плотности. Изъ этого видно, что опредѣленіе молекулярной плотности позволяетъ намъ дѣлать заключенія о химическомъ строеніи веществъ. Если, можетъ быть, заключенія, выведенныя Канонниковымъ, въ нѣкоторыхъ частностяхъ потребуютъ провѣрки, то во всякомъ случаѣ указанный имъ новый путь для изслѣдованія химическаго строенія веществъ представляетъ очень великое пріобрѣтеніе для науки.

Интенсивная научная дѣятельность не поглощала всего вниманія Ин. Ив. Напротивъ, онъ очень интересовался и слѣдилъ за литературой по разнообразнымъ отраслямъ знаній; особенно привлекали его философскія и историческія сочиненія. Подобно тому, какъ при занятіяхъ химіей онъ интересовался разработкой вопросовъ только что поставленныхъ или даже самъ пролагалъ новые пути, такъ и въ другихъ областяхъ знаній его особенно привлекали вопросы темные и запутанные. Между прочимъ, онъ былъ большимъ знатокомъ литературы по спиритизму. Въ рѣчи своей, произнесенной въ торжественномъ собраніи Казанскаго университета, посвященной памяти А. М. Бутлерова 5 февраля 1887 г., въ рѣчи, озаглавленной «О научныхъ идеяхъ А. М. Бутлерова», Ин. Ив. высказалъ слѣдующее: «До сихъ поръ принимается всѣми за непреложное, что въ мірѣ существуютъ два рѣзко отличные другъ отъ друга фактора: матерія и сила. Вѣрно-ли это? задаетъ себѣ вопросъ Александръ Михайловичъ, и отвѣчаетъ: нѣтъ. Мы не знаемъ вещества помимо энергіи, помимо силы. Вещество безъ силы не подлежало бы нашему познаванію, потому что мы не воспринимали-бы отъ него впечатлѣній, говорящихъ намъ о его существованіи и свойствахъ. Такимъ образомъ вещество и сила сливаются въ одно или, лучше, понятіе о веществѣ растворяется въ болѣе обширномъ понятіи о силѣ, ибо мы не знаемъ вещества безъ силы, но должны допустить существованіе силы безъ того, что обычно считаемъ веществомъ. Гдѣ есть вещество, тамъ всегда есть сила, но гдѣ есть сила, тамъ не всегда непремѣнно есть то, что мы называемъ вещество, какъ напр. въ явленіи всеміpнаго тяготѣнія. Съ этой точки зрѣнія вещество есть не болѣе, какъ только нѣкоторая форма проявленія силы, представляющей единую и дѣйствительную сущность всей неодушевленной природы. Здѣсь Александръ Михайловичъ останавливается и спрашиваетъ себя: что-же, здѣсь-ли предѣлъ нашему знанію? И отвѣчаетъ снова—нѣтъ. Теоретически ясная, строго научная возможность существованія силы безъ обычнаго понятія о матеріи привела его къ признанію существованія человѣческаго духа, какъ особой сущности, не зависящей отъ грубой матеріи—нашего тѣла. Подобно тому, какъ сила можетъ существовать безъ матеріи, такъ и духъ человѣческій можетъ существовать безъ своей бренной оболочки, и со смертью тѣла душа не погибаетъ, но продолжаетъ жить и развиваться въ новой сферѣ своей дѣятельности. Но гдѣ бы она ни была: здѣсь-ли на землѣ,

въ надзвѣздныхъ-ли пространствахъ, вездѣ она, думалъ Александръ Михайловичъ, будетъ жить и дѣйствовать:

«По вѣчнымъ, желѣзнымъ,
«Неизмѣннымъ законамъ,

по которымъ

«Обязаны всѣ мы
«Кругъ жизни совершать».

Эта характеристика взглядовъ А. М. Бутлерова можетъ быть примѣнена къ самому Ин. Ив. Канонникову: и его воззрѣнія развивались такимъ-же путемъ и формулировались подобнымъ же образомъ.

Обладая обширными и разносторонними знаніями, Ин. Ив. обладалъ и искусствомъ передавать ихъ своимъ слушателямъ, возбуждая ихъ интересъ и вызывая въ нихъ работу мысли. Его преподавательскій талантъ могли оцѣнить не только студенты—его слушатели, но и многочисленная публика, посѣщавшая его публичные курсы химіи, которые онъ велъ по приглашенію Казанскаго математическаго общества и общества врачей.

Я не буду останавливаться на другихъ сторонахъ характера покойнаго Ин. Ив., которыя привлекали къ нему симпатіи всѣхъ знавшихъ его. Его неустанныя научныя занятія и тотъ цѣнный вкладъ, какой работы его сдѣлали въ науку, вызовутъ, я полагаю, вмѣстѣ съ уваженіемъ къ его научной дѣятельности и сожалѣніе о томъ, что она такъ рано прервалась.

Въ послѣднія 4—5 лѣтъ Канонниковъ не могъ похвалиться здоровьемъ, хотя никакихъ угрожающихъ симптомовъ не было. Тревожное состояніе, вызванное въ немъ болѣзнью сначала дѣтей, потомъ жены осенью и въ началѣ зимы прошлаго года, не могло, конечно, не отразиться и на его здоровьѣ. Въ концѣ января онъ самъ захворалъ рожей, и хотя оправился и выходилъ, но дни его были уже сочтены. 28 февраля, когда онъ былъ въ своей лабораторіи, съ нимъ начался припадокъ потрясающаго озноба, явившагося предвѣстникомъ крупозной пневмоніи, которая черезъ два дня свела Ин. Ив. въ могилу.

Списокъ статей Ин. Ив. Канонникова [1]).

1. Статьи, помѣщенныя въ «Журналѣ Русскаго Физико-Химическаго Общества».

[1]) Въ спискѣ помѣщены только статьи, напечатанныя на русскомъ языкѣ. Значительная часть ихъ напечатана также въ Liebig's Annalen der Chemie и въ Journal für praktische Chemie.

Канонниковъ. Замѣтка относительно приготовленія хлорангидридовъ жирныхъ кислотъ. **6**, 285.

Канонниковъ и А. Зайцевъ. Новый синтезъ вторичнаго бутильнаго алкоголя. **6**, 308.

Канонниковъ и А. Зайцевъ. Попытка приготовленія вторичнаго спирта съ радикалами этиломъ и аллиломъ. **7**, 328.

Канонниковъ и А. Зайцевъ. О дѣйствіи смѣси іодистаго аллила съ іодистымъ этиломъ и цинка на муравейный этильный эфиръ. **8**, 359.

Канонниковъ и М. Зайцевъ. Замѣтка о приготовленіи іодистаго аллила и уксуснаго ангидрида. **9**, 31.

Канонниковъ. Къ вопросу о вліяніи строенія на свѣтопреломляющую способность органическихъ соединеній. **13**, 268.

— О свѣтопреломляющей способности органическихъ соединеній въ растворахъ. **15**, 112.

— О соотношеніи между свѣтопреломляющей способностью и составомъ химическихъ соединеній. Ст. 1. **15**, 434.

— О соотношеніи между составомъ и свѣтопреломляющею способностью химическихъ соединеній. **16**, 119.

— О соотношеніяхъ между вращательной и свѣтопреломляющей способностью химическихъ соединеній. Сообщ. 1—**20**, 571; сообщ. 2—**20**, 686.

— О соотношеніяхъ между вращательной и свѣтопреломляющей способностью химическихъ соединеній. **22**, 85.

— Объ удѣльномъ вращеніи виннокаменной кислоты и ея солей. **22**, 369.

— Объ удѣльномъ вращеніи сахаристыхъ веществъ. **23**, 367.

— О свѣтополяризующей способности химическихъ соединеній. **30**, 374.

— О соотношеніи свѣтопреломляющихъ способностей даннаго тѣла въ жидкомъ и газообразномъ состояніяхъ. **30**, 965.

— Объ истинной плотности химическихъ соединеній и ея отношеніи къ ихъ составу и строенію. Введеніе. Часть 1.—Органическія соединенія. Гл. I. Углеводороды. **31**, 573.

Гл. 2—4. Кислородныя соединенія. **33**. 61 и 95.

Гл. 5. Азотистыя соединенія. **33**. 743.

— Къ вопросу о критическомъ состояніи. **33**, 197.

2. Статьи, отчасти помѣщенныя въ «Ученыхъ Запискахъ Казанскаго университета», или изданныя отдѣльно.

Матеріалы по вопросу о вліяніи строенія на свѣтопреломляющую способность органическихъ соединеній. Казань. *1880*.

О соотношеніяхъ между составомъ и свѣтопреломляющей способностью химическихъ соединеній. Часть I. Органическія соединенія. Казань. *1883*.

О свѣтопреломляющей способности химическихъ соединеній. Казань. *1884*.

Алхимія и современная наука. Рѣчь на торжественномъ актѣ Казанскаго университета 5 ноября 1886 г. Казань. *1886*.

Къ вопросу о единствѣ матеріи. Развитіе и современное положеніе вопроса объ элементахъ. Изд. журнала «Русское Богатство». Спб. *1886*.

О научныхъ идеяхъ А. М. Бутлерова. Рѣчь на торжественномъ собраніи Казанскаго университета 5 февраля 1887 г. Казань. *1887*.

Руководство къ химическому изслѣдованію питательныхъ и вкусовыхъ веществъ. Спб. *1891*.

Наконецъ Ин. Ив. Канонниковъ приглашенъ былъ къ сотрудничеству при составленіи «Энциклопедическаго словаря» Брокгауза и Эфрона.

Изъ статей его, помѣщенныхъ тамъ, укажу: «Вращательная способность химическихъ соединеній» т. 7, 345; «Свѣтопреломляющая и свѣторазсѣевающая способность химическихъ соединеній» т. 29, 227.

Изъ технической лабораторіи Университета Св. Владиміра.

Объ опредѣленіи сѣры въ каменномъ углѣ и піритахъ.

А. Рейтлингера.

I. **Опредѣленіе сѣры въ каменномъ углѣ.** Для опредѣленія всей сѣры въ каменномъ углѣ въ настоящее время всего чаще употребляютъ способъ Эшка (Eschka 1874 г.) и Гундесгагена (1892 г. Hundeshagen)[1]. Оба эти способа требуютъ однако много времени. Полное окисленіе органической части угля (въ особенности при способѣ Эшка) идетъ медленно, такъ что даже послѣ $1^1/_2$ час. прокаливанія, при раствореніи смѣси въ соляной кислотѣ, не рѣдко обнаруживается остатокъ угля, который необходимо бываетъ под-

[1]) Chem. Zeit. 16, 1070.

вергнуть вторичному сожженію. Кромѣ того окисленіе сѣрнистыхъ соединеній бромомъ — довольно непріятная операція, а выдѣленіе изъ раствора кремнекислоты требуетъ продолжительнаго выпариванія.

Съ цѣлью устранить выше упомянутыя неудобства способовъ Эшка и Гундесгагена, Б. Антони и Луккези (1899) [1]) предложили новый способъ, состоящій въ томъ, что 1 гр. угля (мелко истертаго) тщательно смѣшиваютъ съ 4 гр. перекиси марганца, 1 гр. марганцовокаліевой соли и двумя гр. обезвоженной соды и полученную смѣсь нагрѣваютъ въ платиновомъ тиглѣ до краснаго каленія, постепенно усиливая пламя. Послѣ того охлажденную смѣсь выбрасываютъ въ стаканъ, обливаютъ 40—50 куб. стм. воды и прибавляютъ соляной кислоты при кипяченіи.

Послѣ удаленія кремнекислоты выпариваніемъ, изъ раствора, содержащаго сѣрную кислоту, осаждаютъ ее хлористымъ баріемъ.

Такъ какъ всякое улучшеніе въ существующихъ способахъ опредѣленія сѣры въ топливѣ представляетъ большой интересъ, то я и предпринялъ повѣрку способа Антони и Луккези. При своихъ опытахъ я употреблялъ такъ называемую искусственную перекись марганца, содержавшую около 0,2°/₀ сѣры въ видѣ свободной сѣрной кислоты, которая легко отмывалась горячей водой, что мною и было сдѣлано передъ опытомъ. Марганцовокаліевая соль также содержала сѣру, количество послѣдней было опредѣлено и принято во вниманіе при вычисленіи результатовъ опыта, а сода была химически чистая и не содержала сѣры. Первые свои опыты я произвелъ строго придерживаясь указаній Антони и Луккези, причемъ убѣдился, что сжиганіе угля по этому способу идетъ несравненно быстрѣе, чѣмъ по способамъ Эшка и Гундесгагена и что новый способъ устраняетъ необходимость употребленія брома, который въ данномъ случаѣ замѣняется хлоромъ, выдѣляющимся при дѣйствіи соляной кислоты на перекись марганца.

Но новый способъ не устраняетъ необходимости выпариванія раствора до суха (для удаленія SiO_2), вызываетъ, даже при осторожномъ нагрѣваніи, сильное разбрасываніе смѣси, которая, послѣ прокаливанія, получается въ видѣ затвердѣвшей массы, трудно удаляемой изъ тигля; кромѣ того, благодаря присутствію окиси желѣза въ перекиси марганца, осажденная изъ раствора сѣрнобаріевая соль содержитъ небольшое количество окиси желѣза, даже послѣ тщательнаго промыванія. Чтобы устранить недостатки способа Антони и

---

[1]) Chem. Zeit. 20, 175.

Луккези и воспользоваться его выгодами, я попробовалъ исключить изъ состава смѣси марганцовокаліевую соль, вызывающую разбрасываніе при нагрѣваніи, замѣнить соду поташемъ, прибавить къ смѣси окиси магнія (для устраненія спеканія смѣси) и, передъ осажденіемъ сѣрной кислоты хлористымъ баріемъ, нейтрализовать растворъ амміакомъ до выпаденія окиси желѣза и тѣмъ одновременно осадить кремневую кислоту подъ вліяніемъ образовавшагося хлористаго аммонія и солей окиси желѣза. Опытъ показалъ мнѣ, что при такомъ видоизмѣненіи способъ далъ удовлетворительные результаты, если поступать слѣдующимъ образомъ. Навѣску 0,5 гр. угля, мелко истертаго, тщательно перемѣшиваютъ съ 1 гр. MnO_2, $^1/_2$ гр. K_2CO_3, $^1/_2$ гр. MgO, и нагрѣваютъ эту смѣсь въ наклонно поставленномъ платиновомъ тиглѣ, постепенно усиливая пламя. Послѣ $^1/_4$ до $^1/_2$ часа сгораніе угля происходитъ полное, даже безъ помѣшиванія.

Далѣе остывшую смѣсь выбрасываютъ въ стаканъ, вымываютъ остатокъ смѣси изъ тигля горячей водой, прибавляютъ въ стаканъ 10 куб. сан. крѣпкой соляной кислоты и, накрывъ стаканъ часовымъ стеклышкомъ, производятъ раствореніе осадка при нагрѣваніи. Полученный растворъ нейтрализуютъ амміакомъ до выдѣленія гидрата окиси желѣза, чѣмъ значительно облегчается фильтрованіе и достигается осажденіе кремнекислоты, благодаря присутствію въ растворѣ соли окиси желѣза (изъ угля и перекиси марганца).

Подкисленный соляной кислотой, фильтратъ нагрѣваютъ до кипѣнія и опредѣляютъ сѣрную кислоту въ видѣ сѣрнобаріевой соли обычнымъ способомъ.

Указаннымъ путемъ я произвелъ опредѣленіе всей сѣры въ 4-хъ образцахъ каменнаго угля, въ которомъ сѣра была опредѣлена помощникомъ химика Кіевскаго Отдѣленія Русскаго Техническаго Общества г. Бельке по способу Эшка и получилъ числа, достаточно сходныя съ числами г. Бельке, какъ видно изъ нижеслѣдующей таблицы:

Способъ Эшка.				Способъ съ перекисью марганца.		
№	Навѣска.	$BaSO_4$	S%	Навѣска.	$BaSO_4$	S%
I	0,5524 гр.	0,0971	2,43	0,5450 гр.	0,0980	2,46
II	0,4160 »	0,0439	1,44	0,5680 »	0,0564	1,4
III	0,3563 »	0,0353	1,36	0,6206 »	0,0642	1,42
IV	0,4936 »	0,0553	1,54	0,7438 »	0,0828	1,53

Для болѣе полнаго убѣжденія въ точности только что описаннаго способа опредѣленія всей сѣры, я произвелъ три опредѣленія сѣры въ роданистомъ каліи (KCNS) и получилъ при этомъ достаточно согласныя между собой числа, ниже приведенныя:

№	Навѣска.	$BaSO_4$	Сѣра %.
I	0,3880 гр.	0,9500	33,5
II	0,1778 »	0,4375	33,4
III	0,4568 »	1,1024	33,08

Формула же KCNS требуетъ 33% сѣры.

Чтобы вполнѣ доказать, что при описанномъ способѣ кремнекислота вполнѣ выдѣляется изъ раствора въ присутствіи хлористаго аммонія и солей окиси желѣза и что слѣдовательно нѣтъ необходимости выпаривать растворъ до суха для удаленія кремнекислоты, мною былъ произведенъ слѣдующій опытъ:

Въ водномъ растворѣ кремненатріевой соли было опредѣлено содержаніе кремнекислоты общепринятымъ способомъ (*A*) и затѣмъ къ двумъ равнымъ порціямъ того же раствора было прибавлено: къ одной нѣкоторое количество воднаго раствора хлористаго аммонія (*B*), къ другой нѣкоторое количество соляной кислоты, хлорнаго желѣза и амміакъ до нейтрализаціи (*C*) и въ полученныхъ осадкахъ опредѣлена кремнекислота общепринятымъ способомъ. Результаты этихъ опытовъ нижеслѣдующіе:

	5 куб. стм. раствора содержатъ.	Изъ 5 куб. стм. раствора осаждено.	
	A	*B*	*C*
I	0,0820 гр. SiO_2	0,0805 гр. SiO_2	0,0817 гр. SiO_2
II	0,0817 » »	0,0813 » »	0,0825 » »
III	0,0820 » »	0,0787 » »	0,0819 » »
Среднее	0,0819 » »	0,0802 » »	0,0820 » »

Изъ этихъ чиселъ можно заключить, что выдѣленіе кремнекислоты, при прибавленіи къ солянокислому раствору амміака, въ присутствіи солей желѣза, производится полное.

Желая еще болѣе упростить способъ опредѣленія всей сѣры въ каменномъ углѣ, я произвелъ опыты сжиганія угля со смѣсью, состоящей только изъ магнезіи и перекиси марганца въ слѣдующей пропорціи:

На 0,5 гр. угля я бралъ $1^1/_2$ гр. MgO и $1^1/_2$ MnO_2 и получилъ вполнѣ удовлетворительные результаты при постепенномъ нагрѣваніи смѣси, какъ показываютъ нижеслѣдующія числа:

	Способъ Эшка.			Способъ съ MnO_2 и MgO.		
№	Навѣска.	$BaSO_4$.	S%	Навѣска.	$BaSO_4$.	S%.
I	0,5000 гр.	0,0635	1,74	0,6372 гр.	0,0808	1,74
II	0,3728 »	0,0388	1,42	0,4064 »	0,0415	1,40
III	0,4998 »	0,0382	1,05	0,3666 »	0,0300	1,10
IV	0,4543 »	0,0392	1,19	0,3798 »	0,0340	1,20
V	0,4890 »	0,0334	0,94	0,4314 »	0,0305	0,97
VI	0,5454 »	0,0886	2,23	0,6200 »	0,1027	2,25
VII	0,4595 »	0,0592	1,77	0,5540 »	0,0714	1,75

Оба описанные способа сокращаютъ время, необходимое для сжиганія угля ($^1/_2$ часа), устраняютъ употребленіе брома и спеканіе смѣси при прокаливаніи, облегчаютъ фильтрованіе и наконецъ дѣлаютъ излишнимъ выпариваніе раствора до суха для выдѣленія кремнекислоты.

II. Опредѣленіе сѣры въ пиритахъ. Удовлетворительные результаты, полученные мной при опредѣленіи сѣры въ каменныхъ угляхъ при сжиганіи ихъ со смѣсью изъ перекиси марганца, поташа и окиси магнія, побудили меня испытатъ этотъ способъ для опредѣленія сѣры въ пиритахъ.

Прокаливая 0,5 гр. мелко истолченнаго пирита со смѣсью 2 гр. MnO_2, 1 гр. K_2CO_3 и 1 гр. MgO при вышеуказанныхъ условіяхъ, я получилъ числа, согласныя съ тѣми, которыя были получены для той же руды мокрымъ путемъ (т. е. окисленіемъ царской водкой), требующимъ гораздо больше времени и сопровождающимся зловоніемъ.

Вотъ результаты опредѣленія % содержанія сѣры въ одномъ и томъ же пиритѣ:

Способъ съ царской водкой.				Способъ съ перекисью марганца.			
№	Навѣска.	$BaSO_4$	S%	№	Навѣска.	$BaSO_4$	S%
I	1,2302 гр.,	4,2636	47,5;	I	0,7004	2,4060	47,2
				II	0,5064	1,7572	47,2
				III	0,5530	1,9164	47,6

Недостатокъ времени лишилъ меня возможности испытать пригодность опредѣленія сѣры въ пиритахъ, нагрѣваніемъ ихъ со смѣсью, состоящей только изъ перекиси марганца и окиси магнія.

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

Дробное сожиганіе водорода, окиси углерода и изопентана.

К. В. Харичкова.

Въ засѣданіи 7-го марта с. г. было доложено мое предварительное сообщеніе о непримѣнимости дробнаго сожиганія по способу Винклера при анализѣ натуральнаго газа. Въ послѣдующихъ работахъ я подробно разобралъ этотъ случай и старался выяснить температуру горѣнія, полнаго и неполнаго, различныхъ комбинацій: чистаго водорода, смѣшаннаго съ воздухомъ и кислородомъ; паровъ

изопентана въ отдѣльности и смѣшанныхъ съ водородомъ. Аналогичныя наблюденія сдѣланы со смѣсями водорода и окиси углерода, что представляется необходимымъ въ виду отсутствія литературныхъ указаній о температурахъ горѣнія ихъ при условіяхъ, требуемыхъ сожиганіемъ по способу Винклера (т. е. пропусканіемъ черезъ слабо нагрѣтый палладіевый азбестъ). Въ видахъ удобства наблюденій приборъ подвергся небольшому видоизмѣненію: нить палладіеваго асбеста помѣщалась въ V-образную капиллярную стеклянную трубку, погружавшуюся въ ванну для температуръ до 150° — масляную, 150° — 210° — параффиновую, а отъ 240° — оловянную. Регулированіемъ пламени достигалось однообразіе температуры въ продолженіе болѣе или менѣе продолжительнаго времени. По количеству образовавшейся углекислоты вычислялся °/₀ сгорѣвшаго изопентана, а по общему сокращенію объема—°/₀ водорода.

Результаты всѣхъ опытовъ изложены въ таблицѣ.

Вмѣстѣ съ тѣмъ я старался рѣшить вопросъ, какъ отнесутся водородъ и изопентанъ при дробномъ сожиганіи въ томъ случаѣ, если количество кислорода соразмѣрено лишь для полнаго сгоранія водорода, но не изопентана. Какъ оказалось, и такая комбинація условій не благопріятствуетъ выводу о возможности совмѣстнаго сожиганія водорода и изопентана (см. опытъ № 14). (См. табл. стр. 463 и 464).

Изложенная таблица наблюденій даетъ право сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Чистый водородъ сгораетъ вполнѣ при 80°; температура горѣнія окиси углерода лежитъ ок. 290°, изопентана выше 315°.

2) Температура горѣнія остается неизмѣнной, будетъ ли сожиганіе вестись въ присутствіи воздуха или кислорода. Этотъ выводъ можно еще формулировать слѣдующимъ образомъ: *азотъ и др. безразличные газы не вліяютъ на температуру горѣнія водорода.*

3) Примѣсь окиси углерода и изопентана значительно возвышаетъ температуру горѣнія водорода, и притомъ окись углерода— сильнѣе, несмотря на низшую сравнительно съ изопентаномъ температуру горѣнія.

4) Въ смѣси съ равнымъ объемомъ изопентана водородъ сгораетъ вполнѣ при 200°, но при этихъ же условіяхъ сгораетъ обязательно нѣкоторое количество изопентана, отъ 1,6 до 9,2°/₀.

5) Скорость реакціи горѣнія изопентана весьма ничтожна. При пропусканіи черезъ сильно нагрѣтую трубку сгораетъ лишь небольшая часть его, а для полнаго сгоранія необходимо многократное пропусканіе черезъ палладіевый азбестъ.

Таблица I.

Водородъ и изопентанъ.

№ опыта.	Составъ газовой смѣси въ кубическихъ сантиметрахъ.	$t°$	Получилось CO_2	Сгорѣло C_5H_{12} въ % отъ взятаго объема.	Сгорѣло водорода въ % отъ взятаго объема.	Примѣчанія и выводы.
1	10 к. сант. H + 90 куб. сапт. воздуха.	80°	—	—	100	
2	20 куб. сант. + 60 O	80°	—	—	100	
3	10 куб. сант. C_5H_{12} + 90 к. воздуха .	100°—150°	0	0	—	
4	20 куб. сант. C_5H_{12} + 80 O	110°—160° [1]	0	0	—	
5	20 куб. сант. C_5H_{12}+20 к. с. H+60 возд.	155°	0,6 куб. сант.	к. снт. 0,12=0,6%	1,68=8,4%	
6	» » »	175°	1,6 » »	0,35=1,5%	17,4 = 87%	
7	» » »	205°	1,6 » »	0,33=1,5%	20,5 =100%	Горѣніе водорода полное.
8	» » »	215°	Тѣ же	результаты.		
9	10 к. с. C_5H_{12} + 10 к. снт. H + 80 возд. .	205°	4,6 » »	0,92=9,2%	9,8 = 98%	Горѣніе почти полное.
10	» » »	175°	0	0	0	Отсутствіе горѣнія.
11	» » »	130°	0	0	0	» »
12	» » »	200°	4,2 » »	0,82=8,2%	9,86=98,6	Почти полное.
13	» » »	225°	3,4 » »	0,68=6,8%	9,86=98,6	» »
14	35 к. с. H + 35 C_5H_{12} + 24 O . . .	200°	10 » »	2=5,71%	35 = 100	Горѣніе водорода полное.
15	20 C_5H_{12} + 80 возд.	315°	0	0	—	Отсутствіе горѣнія.

[1]) При опытахъ № 3 и № 4 температура постепенно доводилась въ первомъ до 150°, во второмъ до 160°.

Таблица II.

Водородъ и окись углерода.

№ опыта.	Составъ газовой смѣси.	t	Получилось CO_2	Сгорѣло CO	Сгорѣло H	Выводы.
			к. снт.	к. снт.	к. снт.	
1—4	30 к. снт. CO и 70 возд. . . .	125°—150°—185°—200°	0	0	—	Горѣнія нѣтъ.
5	20 к. снт. CO+20 H+60 возд. .	115°	0	0	0	» »
5, 6, 7	» » »	155°, 180°, 200°	0	0	0	» »
8	10 к. снт. CO+20 к. H+70 возд.	240°	1,4	1,4 = 14%	19 = 95% H	
9	» » »	270°	4,2	4,2 = 42%	20 = 100%	Горѣніе водорода полное.
10	5 к. снт. CO+20 к. снт. H+75 возд.	220°	4	4 = 80%	20 = 100%	» »
11	5 к. снт. CO+25 к. снт. H+75 возд.	210°	2,4	2,4 = 48%	25 = 100%	» »
12	30 к. снт. CO+70 возд.	290°	30	30 = 100	—	Горѣніе окиси водорода полное.

Примѣчаніе. Окись углерода для опытовъ получалась нагрѣваніемъ $C_2H_2O_4$ и послѣдующимъ поглощеніемъ углекислоты. Изопентанъ—изъ Грозненской нефти перегонкой фракціи 26°—28° С. Препаратъ очищался дымящей сѣрной кислотой и щелочью.

6) Все сказанное относительно изопентана въ равной мѣрѣ примѣнимо и къ окиси углерода. Какъ видно изъ таблицы II,—последняя тѣмъ сильнѣе понижаетъ температуру горѣнія водорода, чѣмъ въ большемъ количествѣ къ нему примѣшана.

Всѣ эти выводы, а въ особенности измѣненіе температуры горѣнія водорода, вызываемое присутствіемъ другихъ трудно горючихъ газовъ, убѣдительно доказываетъ если не полную непримѣнимость способа Винклера, то по крайней мѣрѣ необходимость весьма осторожно пользоваться этимъ способомъ. При наиболѣе благопріятной комбинаціи, именно присутствіи только окиси углерода, можно пользоваться видоизмѣненіемъ способа: пропускать газовую смѣсь черезъ V-образную трубку съ палладіевымъ азбестомъ, погруженную въ параффиновую баню и нагрѣваемую до 200°. Но при анализѣ нефтяныхъ газовъ это недостижимо. Можно, казалось бы, согласно Гемпелю, поглощать пары углеводородовъ спиртомъ. Но въ присутствіи изопентана поглощеніе не бываетъ полнымъ.

Первый мой докладъ о дробномъ сожиганіи водорода и изопентана по способу Винклера (сообщенный въ засѣданіи 7 марта) вызвалъ замѣчаніе Н. С. Курнакова о необходимости соблюдать надлежащую температуру, при которой водородъ сгораетъ, а углеводороды еще не измѣняются. Но всѣ изложенные опыты показываютъ, что эта температура не остается неизмѣнной, но колеблется въ зависимости отъ состава газовой смѣси. Нужно также принять во вниманіе, что анализъ по способу Винклера разработанъ только для опредѣленной комбинаціи, именно на случай совмѣстнаго нахожденія водорода, окиси углерода, метана и лишь отчасти этана и бензола. Присутствіе пентановъ и высшихъ предѣльныхъ углеводородовъ въ парообразномъ состояніи не предусматривается методомъ Винклера.

Съ другой стороны слѣдуетъ признать примѣненный Винклеромъ способъ какъ одинъ изъ интересныхъ случаевъ контактнаго дѣйствія, заслуживающихъ самаго подробнаго изслѣдованія, раньше котораго приходится воздержаться отъ объясненія столь интереснаго факта, какъ повышеніе температуры сгоранія водорода отъ примѣси трудно горючихъ газовъ и неповышеніе ея отъ примѣси вовсе негорючихъ (азота) [1].

27 марта 1902 г. Ст. Грозный, Влдкв. ж. д.

---

[1]) Однако же является весьма интереснымъ выяснить законность этого явленія, т. е. зависимость повышенія температуры сгоранія водорода отъ состава, частичнаго вѣса и строенія примѣшиваемыхъ къ нему трудно горючихъ газовъ.

Электропроводность растворовъ въ бромистомъ этилѣ.

В. А. Плотникова.

1.

Разсматривая соотношеніе между химическимъ составомъ растворителя и его способностью образовывать проводящіе электрическій токъ растворы, Каленбергъ и Линкольнъ пришли къ заключенію, что «растворы въ углеводородахъ и ихъ галоидопроизводныхъ тока не проводятъ» [1]). Поводомъ къ этому заключенію послужили отрицательные результаты, полученные авторами для растворовъ $FeCl_3$ въ $CHCl_3$, CCl_4, CH_2J_2, $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, C_6H_5Br, $C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CHCl_2$, $C_6H_5CCl_3$.

Каленбергъ и Линкольнъ указываютъ, что эти результаты находятся въ полномъ согласіи съ выводами, къ которымъ пришли другіе изслѣдователи относительно растворовъ другихъ солей въ растворителяхъ аналогичнаго состава. Произведенные мною опыты съ $AlBr_3$ показали, что растворъ $AlBr_3$ въ $C_2H_4Br_2$ и $CHBr_3$ тока, дѣйствительно, почти не проводятъ или проводятъ чрезвычайно слабо; но C_2H_5Br представляетъ въ этомъ отношеніи исключеніе: какъ бромистый алюминій, такъ и изслѣдованныя мною его комплексныя соединенія [2]) въ бромоэтильномъ растворѣ оказываются проводниками тока. Электрохимическое изслѣдованіе этихъ растворовъ не лишено интереса въ виду исключительнаго, пока, положенія растворителя среди другихъ галоидозамѣщенныхъ углеводородовъ; заслуживаетъ также вниманія возможность электролитическаго осажденія алюминія изъ не-водныхъ растворовъ; наконецъ, отношеніе растворовъ комплексныхъ соединеній къ электрическому току представляетъ весьма цѣнное средство для разъясненія конституціи этихъ соединеній. Какъ только представится возможность работать, я предполагаю изслѣдовать болѣе точно и подробно электропроводность и электролизъ растворовъ различныхъ соединеній въ бромистомъ этилѣ. Описанные ниже предварительные опыты весьма далеки отъ желаемой степени точности; тѣмъ не менѣе, они содержатъ нѣкоторый матеріалъ для разрѣшенія указанныхъ выше вопросовъ.

---

[1]) «The dissociative power of solvents», by Louis Kahlenberg and Azariah T. Lincoln; Journ. of phys. Chem., 3 (*1899*), 23.

[2]) Ж. Р. Х. О., 33, (*1901*), 91, 429; 34 (*1902*), 6.

2.

Матеріалы. Бромистый этилъ, полученный отъ Кальбаума, былъ подвергнутъ фракціонированной перегонкѣ, причемъ большая часть перегналась при температурѣ 37,6°—37,9° при 745 мм.; эта фракція была взята для опытовъ. Бромистый алюминій, приготовленный по способу Густавсона [1]), очищался перегонкой надъ алюминіемъ и сохранялся въ запаянныхъ сосудахъ. Для приведенія въ порошкообразное состояніе, бромистый алюминій незадолго до опыта растворялся въ сухомъ и чистомъ сѣроуглеродѣ; для этого расплавленный бромистый алюминій переливался изъ пробирки въ колбочку для отсасыванія, которая предварительно промывалась спиртомъ и эфиромъ, высушивалась передъ самымъ опытомъ при нагрѣваніи въ воздушной банѣ и охлаждалась въ токѣ сухого воздуха. Колбочка для отсасыванія, заключавшая насыщенный при обыкновенной температурѣ растворъ $AlBr_3$, соединялась съ насосомъ для разрѣженія; при испареніи CS_2, сопровождающемся сильнымъ пониженіемъ температуры, $AlBr_3$ выдѣляется въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ, которые при постоянномъ взбалтываніи превращаются въ мелкій порошокъ; совершенно сухой порошокъ пересыпался черезъ боковую трубку колбочки въ тщательно высушенныя маленькія пробирки для отвѣшиванія. Приготовленіе и очищеніе комплексныхъ соединеній производилось обычнымъ выработаннымъ мною способомъ [2]); манипуляціи съ комплексными соединеніями представляютъ меньше затрудненій вслѣдствіе ихъ большей, въ сравненіи съ $AlBr_3$, прочности.

Методъ изслѣдованія. Опредѣленіе электропроводности производилось по способу Кальрауша-Оствальда съ Витстоновымъ мостикомъ и телефономъ [3]). Но такъ какъ при манипулированіи съ растворами $AlBr_3$ и его соединеній трудно избѣгнуть разложенія отъ слѣдовъ влаги, то раствореніе производилось въ самомъ сосудѣ для опредѣленія электропроводности, измѣненіе же концентраціи достигалось внесеніемъ новаго количества растворяемаго вещества или приливаніемъ опредѣленнаго объема растворителя. Сосудъ для опредѣленія электропроводности имѣлъ видъ, аналогичный описанному проф. Вальденомъ и Центнершверомъ въ статьѣ «Flüssiges

[1]) «Органическія соединенія въ ихъ отношеніи къ галоиднымъ солямъ алюминія», стр. 2.

[2]) Ж. Р. Х. О. 33, 91—92.

[3]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, стр. 265 и слѣд.

schwefeldioxyd als Lösungsmittel» [1]). Объемъ сосуда равнялся 45 куб. сант.; круглые, горизонтальные электроды находились на разстояніи около 0,5 сант. Платинированіе электродовъ и опредѣленіе константы прибора (Wiederstandskapazität) производилось обыкновеннымъ способомъ. При опредѣленіи константы прибора молекулярная электропроводность $^1/_{50}$ нормальнаго раствора KCl принята равной 12,2 [2]) при 18°.

Электропроводность [3]) употреблявшагося для опытовъ бромистаго этила настолько незначительна, что ее нельзя обнаружить съ описаннымъ выше приборомъ. Приблизительное опредѣленіе сопротивленія, сдѣланное съ чувствительнымъ зеркальнымъ гальванометромъ, показало, что удѣльное сопротивленіе C_2H_5Br не меньше удѣльнаго сопротивленія самой чистой воды.

Въ ниже приведенной таблицѣ V означаетъ число литровъ, въ которомъ растворено 267 гр. бромистаго алюминія или эквивалентное количество комплекснаго соединенія; μ — электропроводность, вычисленную для указанныхъ количествъ совершенно аналогично «молекулярной» электропроводности [4]). Въ сѣроуглеродномъ растворѣ молекулярный вѣсъ бромистаго алюминія соотвѣтствуетъ формулѣ Al_2Br_6 [5]); при опредѣленіи молекулярнаго вѣса бромистаго алюминія для 11% (приблизительно) раствора въ C_2H_5Br было найдено число, близко подходящее къ формулѣ $AlBr_3$ [6]); молекулярный вѣсъ комплекснаго соединенія найденъ значительно ниже величины, вычисленной для формулы $AlBr_3.C_2H_5Br.Br._2CS_2$. Но опредѣленіе температуръ кипѣнія и замерзанія неводныхъ растворовъ электролитовъ не всегда даетъ возможность заключать о состояніи растворяннаго вещества, такъ какъ параллельно образованію комплексовъ и ассоціаціи молекулъ совершается электролитическая диссоціація [7]). Между тѣмъ, на основаніи химическаго состава и реакцій образованія комплексныхъ соединеній бромистаго алюминія, естественно относить ихъ физико-химическія константы къ количествамъ, эквивалентнымъ группѣ $AlBr_3$.

---

[1]) Извѣстія Импер. Академіи Наукъ, т. 15, № 1, 22.
[2]) Ostwald, loco cit, 274.
[3]) Cp. Ostwald, Lehrbuch 2, 776.
[4]) Ostwald, l. c. 274.
[5]) Kohler, The molecular weight of aluminium compounds, Americ. Chemic. J., 24, 388—389.
[6]) Ж. Р. Х. О. 21, (*1899*), 1020.
[7]) Walden, l. c., 118—119.

Сопротивленіе разбавленныхъ растворовъ $AlBr_3$ настолько велико что при описанномъ устройствѣ прибора опредѣленіе электропроводности для растворовъ $^1/_{50}$ нормальныхъ могло быть произведено лишь съ весьма грубой степенью точности.

Для растворовъ децинормальныхъ и болѣе крѣпкихъ числа, полученныя изъ нѣсколькихъ рядовъ наблюденій, весьма незначительно отличаются другъ отъ друга.

Всѣ опыты произведены въ термостатѣ при 18°.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
V	40	17,9	9,17	7,68	7,41	6,36	5,19	4,00
100 μ	8,2	6,5	6,5	7,1	7,1	7,4	7,8	8,4

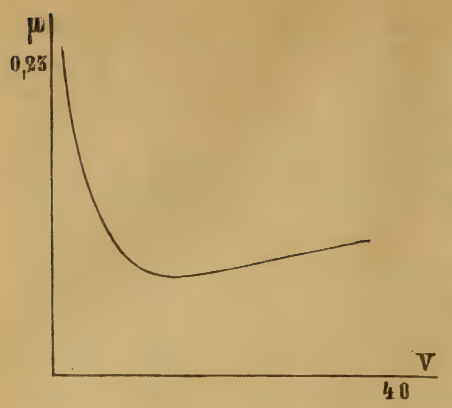
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
V	2,95	2,57	2,04	1,92	1,72	1,44	1,05	0,89
100 μ	9,3	10	11	12	13	17	18	23

Какъ видно изъ приведенныхъ чиселъ, растворы $AlBr_3$ въ C_2H_5Br обладаютъ весьма слабой электропроводностью; въ предѣлахъ изслѣдованныхъ концентрацій, электропроводность колеблется отъ 0,23 до 0,065, тогда какъ для водныхъ растворовъ нейтральныхъ солей электропроводность въ среднемъ равняется 100 [1]). Ходъ измѣненія электропроводности въ зависимости отъ концентраціи значительно отличается отъ явленія, наблюдаемаго обыкновенно для водныхъ и въ большинствѣ случаевъ для неводныхъ растворовъ. Электропроводность нормальныхъ растворовъ $AlBr_3$ почти въ 3 раза превышаетъ электропроводность децинормальныхъ растворовъ; такимъ образомъ, для указанныхъ концентрацій электропроводность значительно уменьшается съ разведеніемъ раствора, тогда какъ обыкновенно молекулярная электропроводность съ разведеніемъ раствора возрастаетъ, приближаясь къ нѣкоторой предѣльной величинѣ ($\mu\infty$) [2]). Но въ болѣе разбавленныхъ растворахъ электропроводность $AlBr_3$, повидимому, также начинаетъ возрастать съ уменьшеніемъ концентраціи. Откладывая по оси абсциссъ величину V и по оси ординатъ величину μ, мы получимъ слѣдующую кривую.

---

[1]) Ostwald, l. c. 280.

[2]) Уменьшеніе электропроводности съ разведеніемъ наблюдали Каленбергъ и Линкольнъ для растворовъ $FeCl_3$ въ бензойномъ алдегидѣ и $SnCl_2$ въ ацетонѣ (l. c., 27,28); Эйлеръ для растворовъ въ бензонитрилѣ; И. А. Каблуковъ для растворовъ въ эфирѣ и аллиловомъ спиртѣ (Ж., 23, 405); Франкландъ и Красъ для растворовъ ціанистой ртути въ жидкомъ NH_3 (Americ. ch. J., 23 (*1900*), 300). Электропроводность H_2SO_4 при разбавленіи водою сначала возростаетъ, затѣмъ (при V=0,065) падаетъ, наконецъ, снова увеличивается до $\mu\infty$. (Ostwald; Lehrbuch, B. 2, 725).



Опредѣленіе электропроводности комплекснаго соединенія $AlBr_3.C_2H_5Br.Br_2.CS_2$ производилось совершенно такъ же, какъ и опредѣленіе электропроводности $AlBr_3$. При вычисленіи v и μ количество, соотвѣтствующее формулѣ $AlBr_3.C_2H_5Br\ Br_2CS_2$, принято эквивалентнымъ $AlBr_3$.

V	8	16	32
μ	4,5	4,3	3,8

Электропроводность комплекснаго соединенія, повидимому, также возрастаетъ съ концентраціей, но измѣненіе значительно меньше, чѣмъ было для $AlBr_3$. Величина μ въ среднемъ равна 4,2. Для деципормальныхъ растворовъ электропроводность комплекснаго соединенія почти въ 70 разъ превышаетъ электропроводность чистаго бромистаго алюминія.

При тѣхъ же условіяхъ опыта растворъ брома и сѣроуглерода въ C_2H_5Br электропроводности не обнаруживаетъ. Прибавленіе же Br и CS_2 къ раствору $AlBr_3$ въ C_2H_5Br весьма значительно увеличиваетъ электропроводность, причемъ возрастаніе электропроводности совершается постепенно, по всей вѣроятности по мѣрѣ образованія комплекснаго соединенія.

Опыты, произведенные съ другими веществами, показали, что растворы въ C_2H_5Br трихлоруксусной и пикриновой кислотъ тока почти не проводятъ; отрицательные результаты получены также для щелочныхъ солей трихлоруксусной кислоты и для іодистаго калія, который довольно значительно растворимъ въ C_2H_5Br. Растворы же трихлоруксуснаго барія и $FeCl_3$ проводятъ токъ, хотя въ слабой степени.

Электролизъ. При прохожденіи тока черезъ находившійся въ сосудѣ съ угольными электродами растворъ $AlBr_3$ въ C_2H_5Br на катодѣ осаждаются блестящіе кристаллики металла, растворимаго въ HCl съ выдѣленіемъ водорода. Жидкость у анода окрашивается въ краснобурый цвѣтъ.

При прохожденіи тока черезъ растворъ комплекснаго соединенія продуктовъ электролиза обнаружить не удается. Быть можетъ, выдѣляющійся на катодѣ Al вступаетъ въ реакцію съ комплекснымъ соединеніемъ, образуя $AlBr_3$ по слѣдующей формулѣ:

$$3(AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2) + 2\,Al = 5AlBr_3 + 3C_2H_5Br + 3CS_2;$$

выдѣляющійся на анодѣ бромъ также можетъ вступать въ реакцію съ растворенными веществами.

3.

Описанные выше опыты, несмотря на свой скорѣе качественный, чѣмъ количественный характеръ, весьма ясно указываютъ на установленную и для многихъ другихъ случаевъ зависимость между электропроводностью и образованіемъ комплексныхъ соединеній. Увеличеніе электропроводности бромистаго алюминія съ возрастаніемъ концентраціи также можно объяснить образованіемъ комплексовъ, тѣмъ болѣе, что $AlBr_3$ образуетъ съ C_2H_5Br кристаллическое соединеніе. Незначительное измѣненіе электропроводности съ концентраціей, наблюдаемое для $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$, можно объяснить прочностью этого вещества; весьма вѣроятно, что при разбавленіи раствора оно разлагается лишь незначительно.

Изложенные опыты могутъ быть объяснены и съ точки зрѣнія теоріи электролитической диссоціаціи. Простые іоны Al обладаютъ слабымъ электросродствомъ, тогда какъ при образованіи комплексныхъ іоновъ электросродство и, слѣдовательно, число свободныхъ іоновъ можетъ значительно увеличиваться. Съ увеличеніемъ концентраціи $AlBr_3$ возможно образованіе комплексныхъ іоновъ по слѣдующей формулѣ:

$$nAlBr_3 + nC_2H_5Br = [Al.(n-1)AlBr_3.mC_2H_5Br]^{+++} + 3[Br]^-$$

Если $n=4$, молекулярный вѣсъ можетъ быть нормальнымъ, соотвѣтственно формулѣ $AlBr_3$. При разбавленіи комплексные іоны распадаются; образовавшіеся простые іоны Al соединяются съ іонами Br въ нейтральныя частицы $AlBr_3$, что соотвѣтствуетъ минимуму электропроводности; при дальнѣйшемъ разведеніи быть можетъ происходитъ электролитическая диссоціація по законамъ, установленнымъ для разведенныхъ водныхъ растворовъ. Въ зависимости отъ концентраціи преобладаетъ то или другое явленіе. Значительную электропроводность комплекснаго соединенія можно объяснить устойчивостью и большимъ электросродствомъ комплексныхъ іоновъ $Al(C_2H_5Br,Br_2,CS_2)^{+++}$.

Такимъ образомъ, по своимъ электрохимическимъ свойствамъ C_2H_5Br отличается отъ другихъ растворителей, употреблявшихся до настоящаго времени М. И. Коноваловымъ и мною при изслѣдованіи комплексныхъ соединеній $AlBr_3$. Быть можетъ, эта особенность находится въ связи съ другимъ исключительнымъ свойствомъ C_2H_5Br

какъ растворителя: нѣкоторые комплексы, выдѣляющіеся изъ сѣроуглеродныхъ растворовъ въ видѣ масла, изъ растворовъ въ C_2H_5Br выдѣляются въ кристаллическомъ видѣ; при промываніи же бромистымъ этиломъ часто маслообразныя комплексныя соединенія принимаютъ кристаллическій видъ даже въ тѣхъ случаяхъ, когда примѣненіе съ этой цѣлью другихъ бромидовъ и сѣроуглерода приводитъ къ отрицательнымъ результатамъ.

Нѣсколько словъ о надвольфрамовой, над-урановой и надванадіевой кислотахъ.

Л. Писаржевскаго.

Въ своей замѣткѣ о дѣйствіи H_2O_2 на метаванадіевый калій, напечатанной въ этомъ году на страницахъ этого журнала, я упомянулъ о томъ, что на основаніи моихъ термохимическихъ изслѣдованій слѣдуетъ считать, что надвольфрамовая кислота въ растворѣ въ значительной степени диссоціирована на перекись водорода и вольфрамовую кислоту.

Теперь мнѣ удалось доказать это при помощи взбалтыванія растворовъ, содержащихъ вольфрамовую кислоту и перекись водорода съ эфиромъ.

Въ то время, какъ вольфрамовая и надвольфрамовая кислоты нерастворимы въ эфирѣ, перекись водорода по опытамъ Кальверта [1]) распредѣляется между водой и эфиромъ въ отношеніи 1 : 0,064 (при 20°).

20 к. с. воднаго раствора, который послѣ опытовъ имѣлъ нижеприведенный составъ, взбалтывались съ 50 к. с. насыщеннаго предварительно водой эфира и затѣмъ обѣ фазы анализировались при помощи титрованія марганцовокаліевой солью.

I. $^1/_{20}$ молекулы Na_2WO_4, $^1/_8$ мол. H_2SO_4, 0,265 мол. H_2O_2

2 к. с. водной фазы.

10,75 }
10,70 }
10,80 } к. с. $^1/_{10}$ норм. $KMnO_4$
10,75 }

10,75
8,04 об. H_2O_2

2,71 связан. H_2O_2

10 к. с. эфирной фазы.

2,6 }
2,55 } к. с. $^1/_{10}$ корм. $KMnO_4$
2,56 }

2,57 слѣдовательно въ 2 к. с. воды

---

[1]) Z. physik. Ch. 38, 520.

Изъ этого опыта вычисляется концентрація (число молекулъ въ литрѣ) связанной H_2O_2 — 0,067 мол. или значитъ съ одной молекулой вольфрамовой кислоты связано 1,34 мол. H_2O_2.

II. $^1/_{20}$ мол. Na_2WO_4, $^1/_8$ мол. H_2SO_4, $^1/_5$ мол. H_2O_2

2 к. с. водной фазы — 8,1; 8,1 к. с. $KMnO_4$; среднее 8,1
5.81 своб. H_2O_2
2,29 к. с. связанной H_2O_2

10 к. с. эфира — 1,9; 1,77; 1,91 к. с. $^1/_{10}$ норм. $KMnO_4$ (1 к. с. = 0,00168 гр. H_2O_2)
1,86 слѣд. въ 2 к. с. воды

Отсюда концентрація связанный $H_2O_2 = 0,0566$ мол. или съ одной молекулой вольфрамовой кислоты связано—1,13 мол. H_2O_2.

III. $^1/_{20}$ мол. Na_2WO_4, $^1/_9$ мол. H_2SO_4, 0,097 мол. H_2O_2.

2 к. с. водн. фазы. — 3,91; 3,86; 3,92 к. с. $KMnO_4$; среднее 3,89
2,33 свободной H_2O_2
1,56 к. с. связанной H_2O_2

20 к. с. эфирн. фазы. — 1,53; 1,49; 1,49 к. с. $KMnO_4$
1,49 слѣдов. въ 2 к. с. воды

Отсюда концентрація связанный $H_2O_2 = 0,0385$ мол. или съ одной молекулой вольфрамовой кислоты связано 0,77 мол. H_2O_2.

Изъ этихъ опытовъ видно, во первыхъ, что кромѣ надвольфрамовой кислоты формулы $WO_3H_2O_2$ существуетъ еще высшая степень окисленія формулы $WO_32H_2O_2$ [1]) и, во вторыхъ, что надвольфрамовая кислота въ растворѣ диссоціируетъ отщепляя H_2O_2.

По всей вѣроятности надвольфрамовая кислота состава $WO_32H_2O_2$ сначала распадается на $WO_3H_2O_2$ и H_2O_2 по уравненію:

$$WO_32H_2O_2 \rightleftarrows WO_3H_2O_2 + H_2O_2 \quad \ldots\ldots\ldots (A)$$

а затѣмъ уже расщепляется и $WO_3H_2O_2$ по уравненію:

$$WO_3H_2O_2 \rightleftarrows WO_3 + H_2O_2 \quad \ldots\ldots\ldots (B)$$

При большомъ избыткѣ перекиси водорода въ растворѣ по всей вѣроятности происходитъ лишь равновѣсіе, выраженное въ первомъ уравненіи (*A*); по мѣрѣ уменьшенія избытка свободной H_2O_2 на-

[1]) Я пишу здѣсь эти формулы такъ вовсе не съ цѣлью показать, что эти соединенія суть двойныя соединенія WO_3 съ H_2O_2. Ниже при надванадіевой кислотѣ будетъ сказано, какъ слѣдуетъ разсматривать надвольфрамовую кислоту.

чинаетъ происходить также и распаденіе по второму уравненію (*B*) и реакція вѣроятно протекаетъ тогда по уравненію:

$$n\, WO_3 2H_2O_2 \rightleftarrows m\, WO_3H_2O_2 + n - m\, WO_3 + p\, H_2O_2$$

При очень же незначительномъ избыткѣ перекиси водорода можно думать, что въ растворѣ почти вовсе не остается молекулъ $WO_3 2H_2O_2$ и реакція протекаетъ почти исключительно по уравненію:

$$WO_3H_2O_2 \rightleftarrows WO_3 + H_2O_2$$

Это предположеніе подтверждается слѣдующими соображеніями.

Представимъ себѣ, что реакція протекаетъ лишь по первому уравненію (*A*).

Изъ данныхъ опытовъ можно вычислить константу этого равновѣсія; она выразится такъ: $\frac{(WO_3H_2O_2) \times (H_2O_2)}{WO_3 2p} = K$ гдѣ выраженія, заключенныя въ скобкахъ, пусть представляютъ собою концентраціи соотвѣтствующихъ веществъ, находящихся между собою въ равновѣсіи. Вычисленная такимъ образомъ константа для перваго опыта $= 0{,}384$, для второго $= 0{,}943$, т. е. она увеличивается, и больше именно тамъ, гдѣ концентрація свободной H_2O_2 меньше; а это и указываетъ на то, что съ уменьшеніемъ концентраціи H_2O_2 кромѣ реакціи по уравненію (*A*) происходитъ также и реакція по уравненію (*B*).

Ибо, если кромѣ реакціи (*A*) происходитъ еще и реакція (*B*), то въ общемъ концентрація свободной H_2O_2 увеличится, а связанной уменьшится; съ другой стороны количества $WO_3 2H_2O_2$ и $WO_3H_2O_2$ вычисляются слѣдующимъ образомъ: положимъ, что концентрація взятой для реакціи $WO_3 = A$ мол., концентрація связанной $H_2O_2 = B$ мол., концентрація WO_3 соединенной съ $2H_2O_2$ въ $WO_3 2H_2O_2 = m$, концентрація WO_3 соединенной съ H_2O_2 въ $WO_3H_2O_2$ равна n; тогда $m + n = A$; далѣе съ m мол. WO_3 соединено $2m$ мол. H_2O_2 (въ $WO_3 2H_2O_2$), съ n мол. WO_3 соединено n мол. H_2O_2 (въ $WO_3H_2O_2$), слѣдовательно: $2m + n = B$; отсюда $m = B - A$ и $n = 2A - B$. Чѣмъ меньше будетъ B (концентр. связан. H_2O_2), тѣмъ меньше будетъ m (конц. $WO_3 2H_2O_2$) и тѣмъ больше n (концентр. $WO_3H_2O_2$); слѣдовательно, въ уравненіи $\frac{(WO_3H_2O_2) \times (H_2O_2)}{WO_3 2H_2O_2} = K$ числитель будетъ увеличиваться, а знаменатель уменьшаться, а потому K должно увеличиться, что и наблюдается на самомъ дѣлѣ. А слѣдовательно мы здѣсь имѣемъ дѣло со сложнымъ случаемъ равновѣсія, описаннымъ выше.

Какъ показали опыты съ натріевой солью над-урановой кислоты формулы $(Na_2O_2)_2UO_4$, она также распадается въ растворѣ, отщепляя H_2O_2.

I. Водный растворъ соли $(Na_2O_2)_2UO_4$ ($^1/_{20}$ мол. въ литрѣ) взбалтывался съ эфиромъ; потомъ изъ водной фазы бралось по 2 к. с. для опредѣленія всей (и связан. и своб.) H_2O_2, а эфирная фаза взбалтывалась съ $^1/_5$ норм. H_2SO_4; изъ этой второй водной фазы бралось по 10 к. с. для опредѣленія H_2O_2 и потомъ вычислялась концентрація ея въ эфирномъ растворѣ (1 к. с. употреблявшейся здѣсь $KMnO_4 = 0{,}00033$ гр. H_2O_2; также во второмъ и третьемъ опытахъ).

2 к. с. 1-й водн. фазы.	10 к. с. втор. водн. фазы
27,91 к. с. $KMnO_4$	2,05 } к. с. $KMnO_4$
6,81 к. с. соотв. своб. H_2O_2	2,05
21,1 к. с. соотв. связан. H_2O_2	2,05; слѣдов., на 10 к. с. эфирной фазы пошло бы 2,18 к. с.; значитъ въ 2 к. с. 1-й водной фазы было 6,81.

Отсюда концентрація связанной $H_2O_2 = 0{,}10239$ мол. или съ одной молекулой соли связано 2,05 мол. H_2O_2.

II. Концентрація соли 0,025 мол.; концентрація всей (той, что находится въ соли, и прибавленной еще въ избыткѣ къ раствору) $H_2O_2 = 0{,}1436$ мол.

2 к. с. водн. фазы.	10 к. с. 2-й водн. фазы.
29,59 к. с. $KMnO_4$	6,75
22,44 к. с. соотв. своб. H_2O_2	6,75
7,15 к. с. соотв. связан. H_2O_2	6,75 к. с. $KMnO_4$; отсюда вычисляется 22,44 к. с. соотв. свободн. H_2O_2 въ 2 к. с. первой водной фазы.

Отсюда концентрація связанной $H_2O_2 = 0{,}03469$ мол. или съ молекулой соли связано 1,39 мол. H_2O_2.

III. Концентрація соли $= 0{,}025$ мол.; концентрація всей $H_2O_2 = 0{,}2475$ мол.

2 к. с. водн. фазы.	10 к. с. эфира.
51 к. с. $KMnO_4$	12 } к. с. $KMnO_4$
37,34 к. с. соотв. своб. H_2O_2	11,9
13,66 к. с. соотв. связан. H_2O_2	11,95; отсюда 37,34 к. с. соотв. своб. H_2O_2 въ 2 к. с. водн. фазы.

Отсюда концентрація связанной H_2O_2 = 0,06629 мол. или съ одной частицей соли связано 2,65 мол. H_2O_2.

IV. Концентрація соли = 0,0125 мол.; концентрація всей H_2O_2 = = 0,376 мол.

2 к. с. водн. фазы.	10 к. с. эфира.
30,1 к. с. $KMnO_4$ ($^1/_{20}$ норм.)	9 } к. с. $KMnO_4$ ($^1/_{20}$ норм.)
28,13 к. с. соотв. своб. H_2O_2	9 }
1,97 к. с. соотв. связан. H_2O_2	9; отсюда 28,13 к. с. соотв. своб. H_2O_2 въ 2 к. с. водн. фазы.

Отсюда концентрація связанной H_2O_2 = 0,02462 мол. или на 1 молекулу соли приходится 1,97 мол. H_2O_2.

Я не буду входить въ подробное разсмотрѣніе этихъ опытовъ, ибо здѣсь случай очень сложный: соль распадается, отщепляя H_2O_2 и съ другой стороны въ растворѣ находится NaOH (ибо реакція раствора сильно щелочная); NaOH частью соединяется съ H_2O_2 образуя перекись натрія, и между всѣми этими веществами существуетъ равновѣсіе. Подробнымъ изслѣдованіемъ его я вскорѣ намѣренъ заняться. Пока же упомяну, что это распаденіе соли въ растворѣ съ отщепленіемъ H_2O_2 объясняетъ ту легкость, съ какой при дѣйствіи гидрата окиси алюминія соль эта расщепляется на UO_4, H_2O_2 и алюминатъ натрія [1]).

Надванадіевая кислота.

Еще въ 1861 году Вертеръ [2]) показалъ, что ванадіевыя соли при прибавленіи перекиси водорода въ кисломъ растворѣ окрашиваются въ краснокоричневый цвѣтъ. Эта красная окраска удерживается при умѣренномъ нагрѣваніи, такъ что растворъ можно концентрировать довольно значительно. При взбалтываніи этого раствора съ эфиромъ, послѣдній не окрашивается, слѣдовательно образовавшееся вещество нерастворимо въ немъ. Въ 1897 году пытался получить надванадіевую кислоту Шейеръ [3]), впервые получившій и изслѣдовавшій цѣлый рядъ надванадіевыхъ солей формулы MVO_4. Онъ растворялъ красную модификацію V_2O_5 въ перекиси водорода, при чемъ получалъ красный растворъ. Изъ этого раствора въ пустотѣ выпали грязножелтые кристаллы, которые при раствореніи

---

[1]) Смотри мою статью: «Над-урановая кислота и ея соли» Меликова и Писаржевскаго Ж. Р. Х. О. 30. 103.

[2]) Journ. prakt. Ch. 83. 195.

[3]) Z. anorg. Ch. 16. 284.

въ водѣ и приливанiи соляной кислоты выдѣляли одновременно хлоръ и кислородъ. Шейеръ, какъ я сказалъ, получилъ при дѣйствiи H_2O_2 на метаванадаты соотвѣтствующiе перванадаты, причемъ нѣкоторые изъ нихъ онъ получилъ безъ содержанiя воды, какъ напр. KVO_4, такъ что нельзя предполагать, чтобы это были двойныя соединенiя метаванадатовъ съ перекисью водорода. Шейеръ думаетъ, что перванадаты образуются по уравненiю:

$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O_2$$

Но если считать, что всѣ тѣ перекиси и надкислоты, которыя при дѣйствiи кислотъ выдѣляютъ перекись водорода, представляютъ собою соли перекиси водорода, какъ одноосновной кислоты [1]), образующiяся по слѣдующему уравненiю напр. для перекиси натрiя:

$$NaOH + H_2O_2 = Na(O_2H) + H_2O,$$

то нужно думать, что и надванадiевая кислота образуется изъ ванадiевой и H_2O_2 по уравненiю:

$$VO_2 . OH + H.O_2H = VO_2(O_2H) + H_2O$$

причемъ получается соль перекиси водорода, гдѣ роль металла играетъ остатокъ VO_2 (ванадилъ). Образованiе же соли, напр., калiевой KVO_4, можно объяснить слѣдующимъ образомъ. Метаванадаты формулы MVO_3 гидролизованы въ водномъ растворѣ (раств. окрашив. лакмусъ въ синiй цвѣтъ) на МОН и HVO_3; при дѣйствiи H_2O_2 на подобный растворъ она реагируетъ съ HVO_3 по вышенаписанному уравненiю съ образованiемъ соли $VO_2(O_2H)$; съ другой стороны H_2O_2 реагируетъ съ МОН, давая соль MO_2H, которая въ водѣ конечно хоть немного диссоцiируетъ на iоны $M^{\cdot}$ и $HO_2{}'$; какъ только эти соединенiя образовались на счетъ гидролизованной части метаванадата, негидролизованная часть распадется еще на МОН и HVO_3 и т. д. до тѣхъ поръ, пока въ растворѣ не останутся только MO_2H и $VO_2(O_2H)$; эта послѣдняя соль диссоцiируетъ на iоны $VO_2{}^{\cdot}$ и $HO_2{}'$; но можно, конечно, предположить, что она будетъ еще диссоцiировать и на iоны $VO_4{}'$ и $H^{\cdot}$, а, такъ какъ въ растворѣ находятся iоны $M^{\cdot}$, то и можетъ образоваться соль MVO_4. Если въ растворѣ существуютъ преимущественно или исключительно iоны $VO_4{}'$, то при электролизѣ раствора надванадiевой кислоты должно происходить увеличенiе концентрацiи ванадiя на анодѣ; если въ растворѣ существуютъ лишь iоны $VO_2{}^{\cdot}$ (или преимущественно), то

---

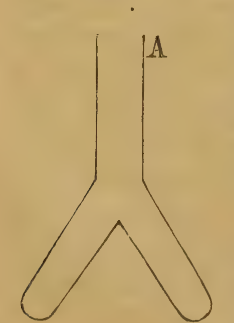
[1]) Смотри мою статью «Дѣйствiе H_2O_2 и NaOCl на окиси торiя, цирконiя и церiя». Ж. Р. Х. О. *1902*.

концентрація ванадія будетъ больше на катодѣ, и, если, наконецъ, существуетъ одинаковое количество тѣхъ и другихъ, то концентрація не должна измѣниться ни на анодѣ, ни на катодѣ. Въ настоящее время я занятъ изслѣдованіемъ электролиза надванадіевой кислоты.

Пока же мнѣ удалось доказать существованіе въ растворѣ надванадіевой кислоты іона VO_4' слѣдующимъ образомъ.

Водный растворъ перекиси водорода (химически чистой) не дѣйствуетъ на бумажку, окрашенную краской конго (Kongo-roth); V_2O_5, взболтанная съ водой, также не окрашиваетъ такой бумажки; если же V_2O_5 растворить въ такой химически чистой H_2O_2, то полученный растворъ окрашиваетъ бумажку конго въ интенсивный синій цвѣтъ (кислотная реакція), что указываетъ на то, что въ растворѣ образовались H—іоны.

Съ другой стороны опыты взбалтыванія такого раствора съ эфиромъ показали, что съ однимъ атомомъ ванадія связана одна молекула H_2O_2, а, слѣдовательно, эти два обстоятельства указываютъ на существованіе въ растворѣ VO_4'—іоновъ. Полученная такимъ образомъ надванадіевая кислота оказывается довольно сильной кислотой, ибо ее можно титровать, употребляя, какъ индикаторъ, краску конго [конечно, не растворъ, а бумажку, окрашенную конго (Kongo-papier), ибо растворъ надванадіевой к. и ея солей окрашенъ]. Для опытовъ титрованія было приготовлено 3 раствора, $^1/_{10}$ нормальныхъ относительно ванадія; эти растворы съ одной стороны титровались растворомъ NaOH, съ другой стороны взбалтывались съ эфиромъ. Растворы нужно приготовлять такъ, чтобы они были интенсивнаго краснаго цвѣта. При раствореніи кристаллическаго, а также и аморфнаго V_2O_5 въ растворѣ перекиси водорода, сначала образуется желтый растворъ который постепенно краснѣетъ, а затѣмъ постепенно опять желтѣетъ вслѣдствіе разложенія образовавшейся надванадіевой (краснаго цвѣта) съ выдѣленіемъ кислорода; разложеніе надванадіевой кислоты происходитъ особенно быстро, если въ реакцію взять избытокъ V_2O_5; были сдѣланы въ этомъ направленіи 2 опыта. Для этихъ опытовъ кристаллическая V_2O_5 въ избыткѣ насыпалась въ одно изъ колѣнъ изображенной на рисункѣ трубки, въ другое колѣно наливался растворъ H_2O_2, трубка *A* осторожно оттягивалась и посредствомъ каучука соединялась съ приборомъ для измѣренія газа;



затѣмъ, наклоняя трубку въ разныя стороны, перекись водорода смѣшивалась съ V_2O_5 и выдѣляющійся при этомъ газъ измѣрялся.

I Опытъ. Взято около 1 грамма V_2O_5 и 5 к. с. раств. H_2O_2 (0,0686 гр. H_2O_2).
Получено 21,2 к. с. кислорода (привед. къ 0° и 760 мм.).

II Опытъ. Тѣ же количества; получено 22,2 к. с. кислорода.
Должно было получиться 22,6 к. с.

При этихъ опытахъ наблюдалось по мѣрѣ растворенія V_2O_5 покраснѣніе раствора, а затѣмъ растворъ желтѣлъ и подъ конецъ становился совершенно желтымъ.

Реакція протекаетъ очень медленно. Въ первомъ опытѣ жидкость еще заключала слѣды перекиси водорода. Реакція вѣроятно протекаетъ по уравненію:

$$2V_2O_5 + H_2O_2 = H_2V_4O_{11} + O$$

или $$2V_2O_5 + H_2O_2 + H_2O = 4HVO_3 + O$$

или же, быть можетъ, здѣсь образуется гексаванадиновая кислота $H_2V_6O_{16}$; какъ промежуточный продуктъ является HVO_4, какъ это показываетъ наступающая вскорѣ послѣ начала реакціи красная окраска раствора. Если къ получившемуся желтому раствору ванадіевой кислоты прилить избытокъ перекиси водорода, то растворъ опять принимаетъ красную окраску, но не сейчасъ по прибавленіи H_2O_2, а иногда лишь по истеченіи минутъ 5—10. Это можно объяснить такъ, что надванадіевая кислота образуется при дѣйствіи H_2O_2 лишь на метаванадіевую кислоту; въ желтомъ же растворѣ (окончательномъ продуктѣ реакціи между V_2O_5 и H_2O_2) находится напримѣръ $H_2V_4O_{11}$; эта послѣдняя при дѣйствіи H_2O_2 сначала превращается въ метаванадіевую по уравненію: $H_2V_4O_{11} + H_2O_2 = 4HVO_3 + O$, а затѣмъ уже H_2O_2 дѣйствуетъ на HVO_3 съ образованіемъ $VO_2(O_2H)$. Если далѣе къ слабо красному раствору надванадіевой прилить H_2SO_4, то растворъ принимаетъ болѣе интенсивный красный цвѣтъ; это значитъ, что окраска красная принадлежитъ не диссоціированной молекулѣ HVO_4, ибо при прибавленіи H_2SO_4 сильно увеличивается концентрація H-іоновъ и часть ихъ соединяется поэтому съ VO_4-іонами въ HVO_4. Для опытовъ титрованія и взбалтыванія было приготовлено 3 раствора HVO_4 съ различными количествами свободной H_2O_2.

Всѣ эти растворы имѣли интенсивный красный цвѣтъ и были $^1/_{10}$ нормальными относительно V.

I Опытъ. Растворъ приготовленъ раствореніемъ кристаллическаго V_2O_5 въ H_2O_2.

A) Опыты титрованія $^1/_{10}$ нормальнымъ $NaOH$.

На 12,95 к. с. раствора пошло 10,95 к. с. $NaOH$.

B) Опытъ взбалтыванія съ эфиромъ.

Концентр. $HVO_3 = 0{,}1$ мол., концентр. $H_2O_2 = 0{,}2237$ мол.

2 к. с. водн. фазы.	20 к. с. эфира.
17,9 к. с. $^1/_{20}$ норм. $KMnO_4$	6,92 к. с. $^1/_{20}$ норм. $KMnO_4$.
10,81 соотв. своб. H_2O_2	слѣд. въ 2 к. с. воды—10,81 к. с.
7,09 к. с. соотв. связан. H_2O_2.	

Отсюда концентрація связана $H_2O_2 = 0{,}0886$ мол. или

съ 1 мол. HVO_3 связано 0,87 мол. H_2O_2.

II Опытъ. Растворъ приготовленъ раствореніемъ аморфнаго V_2O_5 въ перекиси водорода.

A) Опыты титрованія.

На 12,6 к. с. раствора пошло 11,24 к. с. $^1/_{10}$ норм. $NaOH$.

B) Опытъ взбалтыванія съ эфиромъ.

Концентр. $HVO_3 = 0{,}1$ мол.; концентр. $H_2O_2 = 0{,}1509$ мол.

2 к. с. водн. фазы.	20 к. с. эфира.
12,07 к. с. $^1/_{20}$ норм. $KMnO_4$	1,28 к. с. } $^1/_{20}$ норм. $KMnO_4$.
2,01 » » соотв. своб. H_2O_2	1,30 » » }
10,06 к. с. связан. H_2O_2	1,29 к. с. слѣд. въ 2 к. с. воды 2,01 к. с.

Отсюда концентрація связан. $H_2O_2 = 0{,}1256$ мол. или съ одной молекулой HVO_3 связано 1,26 мол. H_2O_2.

III Опытъ. Растворъ приготовленъ раствореніемъ кристаллической V_2O_5 въ растворѣ H_2O_2.

A) Опыты титрованія.

На 10,1 к. с. раствора пошло 9,2 к. с. $^1/_{10}$ норм. $NaOH$.
» 10,0 » » » » 9,00 » » » » »

B) Опытъ взбалтыванія съ эфиромъ.

2 к. с. водн. фазы.	20 к. с. эфира.
15,2 к. с. $^1/_{20}$ норм. $KMnO_4$	4,1 к. с. } $^1/_{20}$ норм. $KMnO_4$.
6,25 » » соотв. своб. H_2O_2	3,9 » » }
8,95 к. с. соотв. связан. H_2O_2	4,0 к. с. слѣд. на 2 к. с. воды пошло бы 6,25 к. с.

Отсюда концентрація связанной $H_2O_2 = 0{,}112$ мол., слѣдовательно, съ одной молекулой HVO_3 связано 1,12 мол. H_2O_2.

Мы видимъ изъ этихъ опытовъ, что въ среднемъ на 1 молекулу HVO_3 приходится 1 молекула связан. H_2O_2,—отклоненія въ ту и другую сторону объясняются тѣмъ, что растворъ, заключающій HVO_4 и избытокъ H_2O_2, все время разлагается съ замѣтнымъ вы-

дѣленіемъ кислорода; при такихъ условіяхъ конечно нельзя получить лучшихъ результатовъ; какъ видно далѣе изъ приведенныхъ опытовъ титрованія этихъ $^1/_{10}$ норм. растворовъ HVO_4 $^1/_{10}$ норм. NaOH, всегда NaOH идетъ меньше, чѣмъ слѣдовало ожидать; это происходитъ оттого во-первыхъ, что HVO_4 въ малыхъ количествахъ не дѣйствуетъ уже на бумажку конго, служащую индикаторомъ, и во-вторыхъ потому, что вѣроятно получающаяся при титрованіи соль въ растворѣ слегка гидролизована на NaOH и HVO_4. Не будь этихъ двухъ условій, тогда конечно на 1 к. с. $^1/_{10}$ норм. раствора HVO_4 шелъ бы 1 к. с. такого же раствора NaOH. Если это такъ, то съ перваго взгляда можетъ показаться, что это указываетъ на отсутствіе въ растворѣ іоновъ $VO_2^{\cdot}$. На самомъ дѣлѣ это конечно не доказываетъ отсутствія $VO_2^{\cdot}$-іоновъ. Вѣдь если HVO_4 распадается съ одной стороны на іоны $H^{\cdot}$ и VO_4', а съ другой на $VO_2^{\cdot}$ и HO_2', то эти іоны должны находиться между собою въ равновѣсіи: $VO_2^{\cdot} + HO_2' \rightleftarrows H^{\cdot} + VO_4'$ и если, положимъ, мы какимъ-либо способомъ уменьшаемъ концентрацію $H^{\cdot}$-іона, то взамѣнъ должна увеличиться концентрація VO_4'—іона и уменьшиться концентраціи $VO_2^{\cdot}$ и HO_2' іоновъ; т. е. другими словами іоны $VO_2^{\cdot}$ и HO_2' будутъ превращаться въ іоны $H^{\cdot}$ и VO_4'. Приливая NaOH къ раствору HVO_4, мы уменьшаемъ концентрацію $H^{\cdot}$-іоновъ и заставляемъ такимъ образомъ $VO_2^{\cdot}$ и HO_2' переходить въ $H^{\cdot}$ и VO_4'-іоны; это будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока въ концѣ концовъ въ растворѣ не останутся лишь іоны $Na^{\cdot}$ и VO_4'. Если мы теперь къ такому раствору, содержащему соль $NaVO_4$ (безъ избытка H_2O_2) прильемъ избытокъ H_2SO_4, то сначала произойдетъ реакція:

$$2NaVO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HVO_4$$

выдѣлившаяся HVO_4 частью распадется на іоны $VO_2^{\cdot}$ и HO_2' и при дѣйствіи на $VO_2(O_2H)$ сѣрной кислоты будетъ происходить вытѣсненіе одной кислоты другою: перекиси водорода сѣрной кислотой по уравненію:

$$2VO_2(O_2H) + H_2SO_4 = (VO_2)_2SO_4 + 2H_2O_2$$

Такой взглядъ на надванадіевую кислоту и ей подобныя, какъ на соли перекиси водорода, находитъ себѣ нѣкоторое подкрѣпленіе въ нижеслѣдующемъ.

Мутманъ и Нагель [1]) нашли, что при сушеніи въ эксикаторѣ полученной ими соли надмолибденовой кислоты состава $3(NH_4)_2O$.

---

[1]) Ueber Permolybdate. Zeit. anorg. Ch. 17. 73.

$7MoO_4 . 12H_2O$, она теряетъ воду и амміакъ. При анализѣ высушенной въ теченіе 3 недѣль соли, они нашли, что отношеніе O (акт.) къ Mo остается при этомъ неизмѣненнымъ: они получили 75,44°/₀ MoO_3, 8,54°/₀ O и 4,68°/₀ H_2O, т. е. воды осталось гораздо меньше, чѣмъ сколько ея было бы необходимо, если бы весь активный кислородъ находился въ видѣ перекиси водорода, т. е., если бы надмолибденовая кислота представляла собою двойное соединеніе $MoO_3 . H_2O_2$. Если считать, что надмолибденовая кислота также есть соль перекиси водорода формулы $(OH . MoO_2)(O_2H)$ или $MoO_2(O_2H)_2$ $\left(HO-MO_2-O-OH \text{ и } MoO_2 \begin{matrix} -O-OH \\ -O-OH \end{matrix}\right)$, то каждому активному кислороду соотвѣтствуетъ H_2O_2, т. е. полъ молекулы воды и слѣдовательно 8,54°/₀ кислорода (соли Мутмана) должно отвѣчать 4,8°/₀H_2O, т. е. столько, сколько получили Мутманъ и Нагель (4,68°/₀). Слѣдовательно надмолибденовыя кислоты по всѣмъ вѣроятіямъ — также соли H_2O_2 вышеприведенныхъ формулъ. То же самое можно сказать и относительно надвольфрамовыхъ кислотъ. Это вытекаетъ изъ состава полученной Меликовымъ и мною каліевой соли надвольфрамовой кислоты [1]). Этой соли состава $K_2O_4 . WO_4 . H_2O$ мы придавали слѣдующую формулу строенія [2]):

$$\begin{matrix} KO-O-O \\ KO-O \end{matrix}\!\!>\! W \equiv O \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + H_2O$$

т. е. мы считали, что это есть соль надвольфрамовой кислоты, одинъ водородъ которой замѣщенъ остаткомъ перекиси KO_2 (мономолекулярная формула отъ K_2O_4), другой — остаткомъ KO. Эта соль содержитъ 4 активныхъ кислорода, при чемъ по формулѣ лишь одинъ соединенъ съ WO_3 въ надвольфрамовую к., остальные 3 входятъ въ остатки перекиси калія.

Отношенія входящихъ въ это соединеніе элементовъ таковы, что проще всего представить, что это соединеніе есть соль перекиси водорода какъ одноосновной кислоты, два атома водорода которой замѣщены еще металломъ каліемъ:

$$WO(O_2H)_2(O_2K)_2 \quad \left(\text{или} \quad \begin{matrix} KO-O- \\ KO-O- \end{matrix} W \equiv O \begin{matrix} O-OH \\ O-OH \end{matrix}\right)$$

---

[1]) Ж. Р. Х. Общ. Соли надвольфрамовой и надмолибденовой кислотъ. 30. 479.

[2]) Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der uebersauren Salze. Z. anorg. Ch. 19. 414.

Весьма вѣроятно, что при низкихъ температурахъ (условіе полученія этого соединенія) вольфрамовая кислота даетъ съ H_2O_2 слѣдующую соль послѣдней:

$$(WO)(OH)_4 + 4H(O_2H) = WO(O_2H)_4 + 4H_2O$$

полученная такимъ образомъ соль перекиси водорода $(WO)(O_2H)_4$ можетъ частью диссоціировать на $2H^{\cdot}$ и $(WO)(O_2H)_2(O_2)_2''$ іоны и слѣдовательно есть всѣ условія для образованія соли $(WO)(O_2H)_2(O_2K)_2$ при дѣйствіи KOH. При обыкновенной температурѣ существуетъ лишь соль перекиси водорода состава: $WO_2(O_2H)_2$, которая также частью можетъ диссоціировать на іоны $WO_2(O_2)_2''$ и $2H^{\cdot}$. Если это такъ, то при раствореніи H_2WO_4 (вольфрамовой) въ H_2O_2 должна появляться кислая реакція, какъ я наблюдалъ при надванадіевой кислотѣ. Рѣшающимъ экспериментомъ для принятія или непринятія предлагаемаго здѣсь взгляда на надкислоты долженъ служить электролизъ ихъ водныхъ растворовъ. Въ настоящее время я и занятъ изслѣдованіемъ ихъ электролиза, а также опредѣленіемъ электропроводности ихъ солей [1]. Кромѣ того, я занятъ также изученіемъ равновѣсія въ растворѣ между надвольфрамовой кислотой и продуктами ея распаденія и въ ближайшемъ будущемъ намѣренъ изслѣдовать въ этомъ направленіи и другія надкислоты.

Лейпцигъ. Физико-химическій Институтъ. 17-го апрѣля 1902 г.

Дѣйствіе перекиси водорода и хлорноватистокислаго натрія на окиси торія, цирконія и церія.

Л. Писаржевскаго.

Перекиси торія, церія и цирконія были получены Клеве [2]), Лекокъ-де Боабодраномъ [3]), Германномъ [4]) и Бели [5]) (Bailey) при дѣйствіи H_2O_2 и NH_3 на соли этихъ металловъ; кромѣ того Клеве [6])

---

[1]) Въ настоящее время я уже получилъ довольно интересные результаты при предварительныхъ опытахъ съ электролизомъ надванадіевыхъ солей.

[2]) Cleve. Bull. Soc. chim. 43 (*1885*), 57.

[3]) C. R. 100. 605.

[4]) Journ. pr. ch. 30. 189.

[5]) Bailey. J. *1886* (2) 1941 и Lieb. Ann. 232. 352.

[6]) J. (*1885*) 491.

получалъ перекись торія дѣйствіемъ перекиси водорода (безъ прибавленія амміака) на сѣрнокислую или уксуснокислую соль его и перекись цирконія при дѣйствіи H_2O_2 на гидратъ его окиси, Германнъ [1]) и Лекокъ-де-Боабодранъ [2]) получили перекись церія, приливая перекись водорода къ раствору соли закиси церія (Cerosalz), къ которой былъ прибавленъ уксуснокислый натрій и, наконецъ, Бели [3]) нашелъ, что при дѣйствіи H_2O_2 на сильно кислые сѣрнокислые или уксуснокислые растворы окиси цирконія выпадаетъ «содержащій воду» осадокъ перекиси цирконія состава Zr_2O_5; если дѣйствовать концентрированнымъ растворомъ H_2O_2, то осадокъ выпадаетъ тотчасъ же; если разведеннымъ растворомъ, то черезъ нѣкоторое время.

По анализамъ упомянутыхъ изслѣдователей перекиси церія и цирконія имѣютъ составъ CeO_3 и ZrO_3; отношеніе въ нихъ окиси церія къ активному кислороду$=CeO_2(ZrO_2):O=1:1$; перекись же торія имѣетъ составъ Th_2O_7 (отношеніе $ThO_2:O=1:1{,}5$). Мои изслѣдованія перекиси торія [4]) показали что, кромѣ этой нестойкой формы перекиси торія, существуетъ гораздо болѣе прочная форма состава ThO_3, т. е. такого же, какъ перекиси церія и цирконія. Эта послѣдняя перекись торія сохраняется въ атмосферѣ, лишенной угольной кислоты, 24 дня безъ разложенія, тогда какъ перекись состава Th_2O_7 разлагается и черезъ 3—4 дня переходитъ въ перекись ThO_3.

При дѣйствіи 30% раствора H_2O_2 на довольно концентрированный растворъ $Th(NO_3)_4$ выпадаетъ прозрачный желатинозный осадокъ перекиси торія; при дѣйствіи менѣе концентрированной перекиси водорода, осадокъ выпадаетъ не тотчасъ, но черезъ нѣкоторое время (болѣе или менѣе долгое—въ зависимости отъ концентраціи H_2O_2). Если эту реакцію вести при обыкновенной температурѣ, то вскорѣ послѣ выпаденія осадка замѣчается выдѣленіе кислорода. Если же реакцію вести при температурѣ около 0°, то выдѣленія газа не замѣчается, даже часовъ черезъ 18 послѣ выпаденія осадка и общее количество H_2O_2 остается то же, что и въ моментъ смѣшенія растворовъ, какъ это видно изъ слѣдующихъ опытовъ:

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

[3]) l. c.

[4]) Die Superoxyde des Zirkoniums, Ceriums, und Thoriums. Zeit. anorg. Ch. 25. 391.

I. Взятъ растворъ $Th(NO_3)_4$ (2,5%) и растворъ H_2O_2 (0,66%); взято по 100 к. с. обоихъ растворовъ; эти растворы по смѣшеніи погружены въ сосудъ со льдомъ и оставлены на 18 часовъ; затѣмъ смѣсь обработана охлажденной до 0° разведенной H_2SO_4 для растворенія осадка перекиси торія; растворъ разбавленъ ледяной водой до 500 к. с. и изъ раствора было взято нѣсколько разъ по 5 к. с. для опредѣленія H_2O_2.

Взято 5 к. с., пошло $KMnO_4$ (1 к. с.=0,00033 гр. H_2O_2) — 19,7 к. с.
» » » » » 19,75 » »
» » » » » 19,75 » »
» » » » » 19,7 » »

Среднее 19,73 к. с.

что составитъ въ 500 к. с.—0,651 гр. H_2O_2; было же взято 0,66 гр., слѣдовательно разложилось лишь 1,36%.

II. Взяты тѣ же количества, но смѣсь оставлена лишь на 9 часовъ.

Взято 5 к. с. пошло $KMnO_4$ 19,9
» » » 19,85
» » » 19,9
» » » 19,8

Среднее 19,86

что составитъ въ 500 к. с.—0,6554 гр. H_2O_2; слѣд., разложилось лишь 0,69%.

Полученный при дѣйствіи H_2O_2 на $Th(NO_3)_4$ осадокъ перекиси торія не содержитъ азотной кислоты, при дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты выдѣляетъ перекись водорода, при дѣйствіи крѣпкой—озонированный кислородъ. Осадокъ этотъ былъ анилизированъ. Для анализа перекись торія была приготовлена осажденіемъ охлажденнаго до 4°—5° раствора $Th(NO_3)_4$ охлажденнымъ до той же температуры растворомъ H_2O_2; осадокъ промытъ нѣсколько разъ декантаціей ледяной водой, затѣмъ отсосанъ насосомъ на воронкѣ, окруженной льдомъ, и на ней промывался ледяной водой до тѣхъ поръ, пока въ промывныхъ водахъ не содержалось уже H_2O_2. Осадокъ растворенъ въ 15% H_2SO_4 (охлажденной до 2°—3°); изъ раствора взято 80 к. с. для опредѣленія ThO_2 и 80 к. с. для опредѣленія H_2O_2.

I. На 80 к. с. пошло 37 к. с. $KMnO_4$ (1 к. с. = 0,00084 гр. O)
» » 37,1 » » »

Въ среднемъ 37,05 к. с., что составитъ 0,03112 гр. кислорода; въ 80 к. с. найдено 0,3105 гр. ThO_2; **$ThO_2 : O = 1,165$.**

II. Перекись торія была приготовлена еще разъ такимъ же способомъ и анализирована. На 100 к. с. растворъ ея въ H_2SO_4 пошло 42 к. с. $KMnO_4$, что = 0,03528 гр. кислорода, въ 100 к. с. найдено 0,387 гр. ThO_2; **ThO_2** : O(акт.) = **1 : 15.**

Реакція дѣйствія H_2O_2 на $Th(NO_3)_4$ не идетъ до конца; даже при большомъ избыткѣ перекиси водорода не весь торій осаждается; съ другой стороны перекись торія растворяется въ азотной кислотѣ цѣликомъ только при избыткѣ послѣдней. Очевидно, что мы имѣемъ дѣло съ обратимой реакціей. Такъ какъ по изслѣдованіямъ Кальверта [1]) перекись водорода есть одноосновная кислота, то проще всего думать, что реакція между H_2O_2 и $Th(NO_3)_4$ происходитъ такъ, какъ протекаетъ реакція между какой-либо кислотой и солью другой кислоты:

$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 = Th(O_2H)_4 + 4HNO_3$$ [2])

[1]) Zeit. phys. Chem. 38. 513.

[2]) Слѣдовательно перекись торія и ей подобныя нужно разсматривать какъ соли перекиси водорода. Такое мнѣніе высказываетъ Бёттгеръ (Grundriss der Qualitativen Analyse v. Standpunkte d. Lehre v. d. Jonen. W. Böttger (*1902*) стр. 229). Онъ считаетъ, что, такъ какъ растворъ соли торія даетъ съ H_2O_2 осадокъ, растворъ котораго въ разведенной H_2SO_4 даетъ реакцію на перекись водорода, то въ этомъ случаѣ, какъ и въ другихъ подобныхъ, получается не перекись въ смыслѣ перекиси свинца и марганца, а трудно растворимая соль перекиси водорода. Вольфенштейнъ въ своей статьѣ: «Zur Kenntniss der Wasserstoffsuperoxyds» (Berl. Ber. 34. 2430) по поводу полученія соединенія лупетидина съ H_2O_2 говоритъ, что въ этомъ случаѣ перекись водорода реагируетъ какъ двуосновная кислота, и предлагаетъ разсматривать полученную Меликовымъ и мною перекись аммонія какъ соль перекиси водорода формулы $NH_4O—OH$ (такую формулу мы и придавали перекиси аммонія: см. нашу статью: «Ammoniumhyperoxyd» Z. anorg. Ch. 18. 89). Байеръ въ своей статьѣ: «Ueber Aethylhydroperoxyd» (Berl. Ber. 34. 741. 743) говоритъ: «$C_2H_5O—OH$ есть слабая кислота, приблизительно силы фенола; она даетъ со щелочами и щелочными землями соли, которыя въ общемъ относятся подобно солямъ перекиси водорода». Изъ этихъ словъ видно, что онъ также разсматриваетъ перекиси эти какъ соли H_2O_2. Понятіе «истинныя перекиси» было введено Менделѣевымъ еще когда онъ въ первый разъ опубликовалъ свою систему элементовъ (1869—71 года). Не всѣ соединенія типа MO_2 должны быть, по Менделѣеву, разсматриваемы какъ перекиси; нѣкоторыя изъ этихъ соединеній представляютъ собою дериваты перекиси водорода, другіе—высшія окиси типа перекиси свинца и марганца. Меликовъ и я въ своихъ работахъ не разъ высказывали ту мысль, что тѣ надкислоты и перекиси, которыя при дѣйствіи кислотъ выдѣляютъ перекись водорода, должны считаться производными перекиси водорода (см. статью: «Hyperoxyde» Z. anorg. Ch. 18. 59); этотъ фактъ мы обозначали тѣмъ, что писали формулы подобныхъ соединеній слѣдующимъ образомъ: $O_2U\langle{O \atop O}|$ (над-урановая к.), $O_2Mo\langle{O \atop O}|$ (надмолибденовая) и т. д.; другими словами, мы разсматривали такія соединенія какъ перекись водорода, оба водорода которой замѣщены остаткомъ (MO_2). Относительно перекисей щелочныхъ металловъ мы предполагали, что въ растворѣ онѣ существуютъ въ видѣ перекисныхъ

образовавшаяся, такимъ образомъ, перекись торія состава $Th(O_2H)_4$, какъ соль слабой кислоты, гидролизуется въ растворѣ по уравненію:

$$Th(O_2H)_4 + H_2O = Th(O_2H)_3OH + H_2O_2$$

или, быть можетъ, гидролизъ идетъ еще дальше:

$$Th(O_2H)_4 + 2H_2O = Th(O_2H)_2(OH)_2 + 2H_2O_2$$

Получившаяся, такимъ образомъ, перекись торія $Th(O_2H)_2(OH)_2$ гидролизуется частью при промываніи водой на фильтрѣ дальше; при анализахъ перекиси торія я обыкновенно промывалъ до тѣхъ поръ, пока въ промывныхъ водахъ не было уже перекиси водорода или, вѣрнѣе, когда было такое малое количество ея, что нельзя было ее открыть; если послѣ этого промывать еще около часа, то получается перекись торія, въ которой отношеніе ThO_2 къ O (акт.) $=$ $= 1:1,35$ (или $1:1,4$) вмѣсто отношенія $1:1,5$, какое требуется для формулы Th_2O_7; это можно объяснить такъ, что гидролизъ идетъ еще дальше и если бы промывать еще долгое время, то, очевидно, получилась бы, въ концѣ концовъ, перекись состава $Th(O_2H).(OH)_3$, которую я получалъ, оставляя Th_2O_7 разлагаться въ атмосферѣ, лишенной угольной кислоты. Съ другой стороны, иногда получается перекись торія съ большимъ содержаніемъ кислорода, напр., въ которой $ThO_2 : O = 1 : 1,65$ (хотя при этомъ въ промывныхъ водахъ уже нельзя было открыть H_2O_2).

Вѣроятно поэтому, что перекись торія состава Th_2O_7 есть просто смѣсь $Th(O_2H)_2(OH)_2$ и $Th(O_2H)(OH)_3$. Итакъ, значитъ реакція между $Th(NO_3)_4$ и H_2O_2 происходитъ по уравненію:

$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 = Th(O_2H)_4 + 4HNO_3$$

$$\text{или} \quad Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H^{\cdot}O_2H' = Th(O_2H)_4 + 4H'$$ [1]).

гидратовъ формулы: NaO—OH, KO—OH и для перекиси аммонія $NH_4O—OH$ (смотри статьи: Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der uebersauren Salze. Z. anorg. Ch. 19. 415; Ammoniumhyperoxyd, Z. anorg. Ch. 18. 94). Меликовъ и Б. Клименко въ своей статьѣ. «Перекись празеодидимія» (Журн. Р. Х. Общ. 33. 663. *1901)* даютъ для перекиси празеодидимія формулу $Pr\begin{cases}(O.OH)\\(OH)_2\end{cases}$ и говорятъ, что въ началѣ при дѣйствіи H_2O_2 на соль празеодидимія образуется перекисный гидратъ $Pr(O_2H)_3$, который постепенно разлагается выдѣляя кислородъ и переходитъ въ моноперекисный гидратъ. Эти перекисные гидраты слѣдуетъ разсматривать какъ соли перекиси водорода, одинъ водородъ которой замѣщенъ металломъ (въ трехперекисномъ гидратѣ) или остаткомъ $Pr_2(OH)_2'$ (въ моноперекисномъ). Такое разсмотрѣніе тѣхъ перекисей, которыя при дѣйствіи кислотъ выдѣляютъ H_2O_2, какъ солей послѣдней, представляется мнѣ наиболѣе простымъ и понятнымъ.

[1]) Въ этомъ уравненіи я написалъ формулу перекиси водорода: $H^{\cdot}O_2H'$; эта

очевидно, что въ данномъ случаѣ реакція раствора, если была раньше нейтральной, должна становиться кислой, ибо образуются H-іоны.

И въ самомъ дѣлѣ, если къ раствору соли церія прибавить уксуснокислаго натрія до средней реакціи и затѣмъ прибавить перекиси водорода, то выпадаетъ осадокъ перекиси церія и реакція раствора становится *кислой*. Это обстоятельство указываетъ на то, что здѣсь дѣйствительно перекись водорода вытѣсняетъ изъ соли кислоту, сама давая съ металломъ соль. При дѣйствіи перекиси водорода на $Zr(NO_3)_4$ реакція протекаетъ совершенно по тому же типу, что и при дѣйствіи H_2O_2 на $Th(NO_3)_4$ и здѣсь, вѣроятно, происходитъ сначала образованіе соли $Zr(O_2H)_4$, которая гидролизуется далѣе и даетъ соль $Zr(O_2H)(OH)_3$:

$$Zr(O_2H)_4 + 3H_2O = Zr(O_2H)(OH)_3 + 3H_2O_2$$

Перекись цирконія, полученная такимъ путемъ, была анализирована; для анализа она была приготовлена при тѣхъ же условіяхъ, что и перекись торія. По раствореніи ея въ разведенной H_2SO_4 было взято по 80 к. с. для опредѣленія ZrO_2 и H_2O_2.

На 80 к. с. раств. пошло 30,2 к. с. $KMnO_4$ (1 к. с.=0,00084 гр. O)
» » » 30,15 » » »

Въ среднемъ 30,18 к. с.

Въ 80 к. с. найдено 0,1940 гр. ZrO_2; слѣдовательно, ZrO_2 : O(акт.) = 1 : 1.

При дѣйствіи концентрированной H_2O_2(30%) на растворъ $Ce_2(SO_4)_3$ (17%) черезъ часа $1^1/_2$—2 начинаетъ выпадать осадокъ, по цвѣту и внѣшнему виду котораго можно заключить, что это перекись церія; и это подтверждается тѣмъ обстоятельствомъ, что осадокъ при дѣйствіи разведенной H_2SO_4 выдѣляетъ перекись водорода. Но нужно прибавить, что иногда къ этому аморфному желатинозному осадку примѣшивается еще осадокъ порошкообразный такого же цвѣта, какъ и первый. Очень вѣроятно, что это соединеніе перекиси церія съ сѣрной кислотой. Такое соединеніе CeO_3 съ угольной кислотой получилъ Жобъ [1]). Онъ нашелъ, что растворъ

формула должна указывать на то, что перекись водорода мало диссоціирована на іоны $H^·$ и O_2H'. Такой способъ писанія предложилъ Вокеръ для тѣхъ соединеній, которыя мало диссоціированы, напр. для воды: $H·OH'$, для уксусной кислоты $C_2H_3O_2'H^·$, для $Hg(CN)_2$—$Hg^{··}(CN)_2''$ и т. д. (см. Böttger. l. c. стр. 51). А такъ какъ перекись водорода мало диссоціирована, то Бёттгеръ и предлагаетъ писать ея формулу $H·O_2H'$.

[1]) Job. Ann. Chim. phys. [7]. 20. 253.

$Ce_2(CO_3)_3$ и K_2CO_3 при стояніи на воздухѣ поглощаетъ больше кислорода, чѣмъ это соотвѣтствуетъ переходу въ соль окиси церія, причемъ растворъ принимаетъ красную окраску; изъ этого раствора были получены кристаллы состава $Ce_2(CO_3)_3 . O_3 . 4K_2CO_3 . 12H_2O$, которые содержатъ церій въ степени окисленія CeO_3 (перекись). Кристаллы эти при прибавленіи сѣрной кислоты разлагаются съ выдѣленіемъ кислорода и образованіемъ $Ce_2(SO_4)_3$, причемъ, какъ промежуточные продукты, образуются $Ce(SO_4)_2$ и H_2O_2.

Перекиси торія, цирконія и церія также легко образуются при дѣйствіи H_2O_2 на гидраты окисей этихъ металловъ по уравненію:

$$M(OH)_4 + H_2O_2 = M(O_2H)(OH)_3 + H_2O$$

или

$$M^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' + H'O_2H' = Th(OH)_3(O_2H) + H_2O$$

Производя термохимическія изслѣдованія перекисей торія, церія и цирконія [1]), я получилъ слѣдующія теплоты образованія для гидратовъ перекисей этихъ металловъ изъ кислорода и гидратовъ окисей ихъ:

$$Th(OH)_4 + O = Th(O_2H)(OH)_3 - 14{,}290 \text{ кал.}$$
$$Ce(OH)_4 + O = Ce(O_2H)(OH)_3 - 20{,}396 \text{ кал.}$$
$$Zr(OH)_4 + O = Zr(O_2H)(OH)_3 - 21{,}786 \text{ кал.}$$

Отсюда можно вычислить теплоту нейтрализаціи гидратовъ окисей этихъ металловъ перекисью водорода, вычитая изъ этихъ уравненій теплоту образованія H_2O_2 изъ H_2O и O; напр., для гидрата перекиси торія:

$$Th(OH)_4 + O = Th(O_2H)(OH)_3 - 14{,}290 \text{ кал.}$$
$$-(H_2O + O = H_2O_2 - 23{,}100 \text{ [2]})$$
$$\overline{Th(OH)_4 + H_2O_2 = Th(O_2H)(OH)_3 + H_2O + 8{,}810 \text{ кал.}}$$

Такимъ образомъ мы получаемъ, что теплота нейтрализаціи молекулы $Th(OH)_4$ молекулою $H_2O_2 = + 8{,}810$ кал.
» $Ce(OH)_4$ » » $= + 2{,}704$ кал.
» $Zr(OH)_4$ » » $= 1{,}314$ кал.

При сравненіи этихъ теплотъ нейтрализаціи, мы видимъ, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса элемента, образующаго соль перекиси водорода, теплота нейтрализаціи увеличивается.

---

[1]) «Die Superoxyde Zirkoniums, Ceriums und Thoriums». Z. anorg. Ch. 25. 378. Ж. Р. Х. Общ. **33** (*1901*) 609.

[2]) Thomsen. Pogg. Ann. **151** (*1874*) 194.

*

Глава II.

Дѣйствіе NaOCl на гидраты окисей торія, церія и цирконія.

При дѣйствіи NaOCl на гидраты окисей торія и цирконія, получаются перекиси этихъ металловъ (окись церія, вѣроятно, также переходитъ при дѣйствіи NaOCl въ перекись. Нѣсколько разъ мнѣ удалось доказать присутствіе перекиси церія въ продуктѣ реакціи, но въ большинствѣ случаевъ опыты приводили къ отрицательнымъ результатамъ). Опыты производились такимъ образомъ, что въ склянку, содержащую 200 к. с. двухъ-норм. NaOH пропускался часа 2 хлоръ до тѣхъ поръ, пока жидкость не становилась зеленой; затѣмъ въ склянку приливался насыщенный растворъ $Th(NO_3)_4$ [или $Zr(NO_3)_4$], содержащій около 2-хъ грам. соли, или прибавлялось соотвѣтствующее количество гидратовъ окисей ихъ; затѣмъ, послѣ взбалтыванія въ продолженіе 10 мин., стклянка ставилась въ темное мѣсто и оставлялась стоять на сутки, время отъ времени взбалтывая. Съ торіемъ опыты лучше всего вести при комнатной температурѣ, съ цирконіемъ—охлаждая до 8°—10°. Черезъ сутки осадокъ промывался декантаціей, отсасывался при помощи водяного насоса и промывался на фильтрѣ 3—4 раза слабымъ (5—6°/₀) растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, а затѣмъ водой.

Полученный такимъ образомъ осадокъ при дѣйствіи разведен. H_2SO_4 выдѣляетъ перекись водорода, съ крѣпкой—озонированный кислородъ. Опыты, произведенные въ томъ же направленіи съ гидратомъ окиси церія, не дали положительныхъ результатовъ. Разъ или два, правда, удалось обнаружить въ осадкѣ присутствіе перекиси церія, но на основаніи этого, конечно, нельзя утверждать, что окись церія переходитъ при дѣйствіи NaOCl въ перекись.

Реакція образованія перекисей при дѣйствіи NaOCl идетъ лучше всего, если черезъ взболтанный въ подщелоченномъ растворѣ NaCl гидратъ окиси торія или цирконія пропускать токъ: при этомъ образующійся въ растворѣ NaOCl дѣйствуетъ на гидраты окисей съ образованіемъ перекисей.

Полученіе перекиси торія.

I опытъ. Для опыта было взято такое количество гидрата окиси торія, въ которомъ содержалось около 1 гр. ThO_2; смѣшано съ 60 к. с. щелочного раствора NaCl (относительно NaCl—20°/₀, относительно NaOH—1,3°/₀). Токъ пропускался въ продолженіе восьми

часовъ. Сила тока равнялась 2—2,5 ампера [1]). Сосудъ, въ которомъ производился опытъ, погружался въ большой сосудъ съ водой, въ который былъ погруженъ термометръ. Температура во время опыта поднялась съ 20° до 28,5° (температура внутри сосуда, въ которомъ производился опытъ, градуса на 3—4° больше). Послѣ опыта осадокъ былъ промытъ декантаціей 2—3 раза, прибавляя каждый разъ немного раствора NaOH (1 к. с. 2-хъ-норм. NaOH на 200 к. с. жидкости), затѣмъ отсосанъ насосомъ и промытъ на фильтрѣ 3—4 раза 10% растворомъ тіосульфата натрія для удаленія NaOCl и наконецъ водой (можно и не промывать тіосульфатомъ натрія, но тогда не получается такого интенсивнаго синяго окрашиванія эфира при реакціи на H_2O_2). Осадокъ оказался содержащимъ перекись водорода, которая выдѣляется изъ него при дѣйствіи разведенной H_2SO_4,—при дѣйствіи крѣпкой сѣрной выдѣляется озонъ. Осадокъ не содержитъ хлора.

При количественныхъ опытахъ (смотри ниже), какъ оказалось, лучше не промывать осадка тіосульфатомъ натрія, ибо онъ разлагаетъ часть перекиси торія; лучше промывать только очень слабымъ растворомъ ѣдкаго натра и водой; можно даже не очень тщательно отмывать осадокъ отъ NaOCl, ибо HOCl въ кисломъ растворѣ почти не обезцвѣчиваетъ перманганата; во всякомъ случаѣ это обезцвѣчиваніе происходитъ настолько медленно, что въ присутствіи незначительныхъ количествъ HOCl можно свободно титровать H_2O_2 перманганатомъ (особенно въ слабыхъ растворахъ и при низкой температурѣ, при каковыхъ условіяхъ и производилось опредѣленіе H_2O_2).

II Опытъ. Щелочной растворъ NaCl здѣсь, какъ и въ слѣдующихъ опытахъ, такого же состава, что и въ предыдущемъ опытѣ. Во взятомъ для опыта гидратѣ окиси торія было около 1 гр. ThO_2; сила тока равнялась 2,2 ампера; температура 21°—27°; продолжительность пропусканія тока—$7^1/_2$ часовъ. Промываніе осадка, какъ и въ предыдущемъ опытѣ. Осадокъ растворенъ въ 250 к. с. охлаж-

---

[1]) Въ этомъ опытѣ, какъ и во всѣхъ слѣдующихъ, катодомъ служила тонкая платиновая проволока длиною въ 5,5 сант. и съ діаметромъ поперечнаго сѣченія въ 0,5 миллиметра, анодомъ была платиновая пластинка, поверхность которой (съ обѣихъ сторонъ вмѣстѣ) равнялась 4,5 кв. сант. При этомъ анодъ помѣщался параллельно дну сосуда, почти касаясь его, и надъ нимъ помѣщалась спирально въ одной плоскости свитая проволока (катодъ); такимъ расположеніемъ достигалось то, что осадокъ не осѣдалъ на дно, а постоянно взбалтывался токомъ выдѣляющихся на электродахъ газовъ.

денной до 0° двухнормальной H_2SO_4 [1]); для опредѣленія ThO_2 взято также 50 к. с.; на нихъ пошло 6,5 к. с. $^1/_{50}$ норм. $KMnO_4$, что составитъ 0,00221 гр. H_2O_2; слѣдовательно ThO_2 : O(акт.)=11,8 : 1,— иными словами въ ThO_3 превратились 8,5% взятаго ThO_2.

III Опытъ. Сила тока=2,2 амп.; продолжительность опыта—$7^1/_2$ часовъ; температура 20°—27°. Послѣ опыта содержимое сосуда было разбавлено вдвое водой, осадокъ отсосанъ насосомъ и промытъ 2—3 раза 0,5% растворомъ NaOH и затѣмъ раза 4—5 водой [2]). Осадокъ растворенъ въ 250 к. с. Въ 50 к. с. этого раствора найдено 0,2015 гр. ThO_2 (слѣд. всего ThO_2 было 1,0075 гр.); съ другой стороны на 50 к. с. раствора пошло 12,5 к. с. $^1/_{50}$ норм. $KMnO_4$, что составляетъ 0,00425 гр. H_2O_2; слѣд. ThO_2 : O=61 : 1, или въ ThO_3 превратились 16,3% взятаго ThO_2.

IV Опытъ. Сила тока=2,2 амп.; температура=21°—27°; время—$7^1/_2$ часовъ. Осадокъ растворенъ въ 100 к. с.; въ 80 к. с. раствора найдено 0,1525 гр. ThO_2 (въ 100 к. с.—0,1931 гр.); на 20 к. с. раств. пошло 2,25 к. с. $^1/_{50}$ норм. $KMnO_4$, что составитъ 0,003875 гр. H_2O_2 въ 100 к. с.; слѣдов., ThO_2 : O =6,4 : 1, т. е. въ ThO_3 перешло 15,6% взятаго ThO_2.

V Опытъ. Условія тѣже, что и въ предыдущемъ. Въ 80 к. с. раств. найдено 0,1301 гр. ThO_2 (въ 100 к. с.—0,1626 гр.); на 20 к. с. раствора пошло 2 к. с. $^1/_{50}$ норм. $KMnO_4$, что=0,0034 гр. H_2O_2 въ 100 к. с.; слѣд., ThO_2 : O=6,2 : 1, или въ ThO_3 превратилось 16,1% взятаго ThO_2.

VI Опытъ. Сила тока=2,5—2,8 амп., температура 42°—43° (въ предыдущихъ опытахъ температура поднималась сама по себѣ по мѣрѣ пропусканія тока; въ этомъ опытѣ и послѣдующихъ температура искусственно поддерживалась на желаемой высотѣ); продолжительность опыта=$4^1/_2$ часа. Осадокъ растворенъ въ 100 к. с.— въ 80 к. с. раств. найдено 0,2303 гр. ThO_2 (въ 100—0,2879 гр.); на 20 к. с. раств. пошло 5,1 к. с. $^1/_{50}$ норм. $KMnO_4$, что=0,008721 гр. H_2O_2 въ 100 к. с.; слѣд., ThO_2 : O=4,3 : 1, или въ ThO_3 превратились 23,5% взятаго ThO_2.

VII Опытъ. Сила тока 2,6—2,7 амп.; продолжительность опыта 6 часовъ. Температура=44°—45°; осадокъ растворенъ въ 200 к. с.; въ 100 к. с. найдено 0,315 гр. ThO_2 (въ 200—0,6300 гр.); на 50 к. с. раствора пошло 16,1 к. с. $^1/_{50}$ норм. $KMnO_4$, что=

---

[1]) Въ этомъ и послѣдующихъ опытахъ осадокъ всегда растворялся въ двухъ нормальной охлажденной до 0° сѣрной кислотѣ.

[2]) При слѣдующихъ опытахъ манипуляціи промыванія были тѣ же, что и здѣсь.

=0,021896 гр. H_2O_2 въ 200 к. с.; отсюда $ThO_2:O=4,29:1$ или въ ThO_3 превратились 23,3% взятаго ThO_2.

VIII Опытъ. Сила тока=2 амп.; температура 2°—3°; время—7 часовъ. Осадокъ растворенъ въ 200 к. с.; въ 80 к. с. найдено 0,3438 гр. ThO_2 (въ 200—0,8596); на 50 к. с. раств. пошло 5,6 к. с. 1/50 норм. $KMnO_4$, что=0,00763 гр. H_2O_2 въ 200 к. с.; $ThO_2:O=14,5:1$; преврат. въ ThO_3—6,9% взят. ThO_2.

IX Опытъ. Сила тока=0,6 амп.; температура—27°—22°; время 7 часовъ.—Осадокъ растворенъ въ 100 к. с.; въ 80 к. с. найдено 0,3746 (въ 100—0,4682 гр.); на 20 к. с. раств. пошло 3,5 к. с. 1/50 норм. $KMnO_4$, что=0,00595 гр. H_2O_2 въ 100 к. с.; слѣд., $ThO_2:O=8,1:1$, т. е. въ ThO_3 превратились 12,34% взят. ThO_2.

X Опытъ. Сила тока=0,6 амп.; температура=24°—25°; время=7 час. Осадокъ растворенъ въ 200 к. с.; въ 100 к. с. найдено 0,388 гр. ThO_2 (въ 200—0,766 гр.); на 50 к. с. раств. пошло 8,7 к. с. 1/50 норм. $KMnO_4$, что=0,01183 гр. H_2O_2 въ 200 к. с.; слѣд., $ThO_2:O=8,44:1$, т. е. въ ThO_3 преврат. 11,8% взят. ThO_2.

Считаю нужнымъ добавить, что во всѣхъ упомянутыхъ опытахъ осадокъ давалъ, какъ показали параллельные опыты, съ хромово-кисл. каліемъ, H_2SO_4 и эфиромъ синее окрашиваніе послѣдняго.

Сопоставляя данныя приведенныхъ опытовъ мы получаемъ слѣдующую таблицу:

Опыты.	Сила тока.	Продолжительн. опыта въ часахъ.	Температура.	Количество ThO_2 во взятомъ въ реакцію $Th(OH)_4$	Количество (въ процентахъ) окиси торія, превратившейся въ перекись.
3	2,2 амп.	7 1/2	20°—27°	1,000 гр.	16,3%
4	2,2 »	7 1/2	21°—27°	0,1931 »	15,6%
5	2,2 »	7 1/2	21°—27°	0,1626 »	16,1%
6	2,5—2,8 »	4 1/2	42°—43°	0,2879 »	23,5%
7	2,6—2,7 »	6	44°—45°	0,6300 »	23,3%
8	2 »	7	2°— 3°	0,8596 »	6,9%
9	0,6 »	7	22°—27°	0,4682 »	12,34%
10	0,6 »	7	24°—25°	0,776 »	11,8%

Изъ этихъ опытовъ видно, что 1) при одной и той же температурѣ и силѣ тока выходъ на ThO_3 (количество въ процентахъ

ThO_2, превратившееся въ ThO_3) не зависитъ отъ количества взятаго для опыта $Th(OH)_4$; 2) при одной и той же температурѣ съ увеличеніемъ силы тока (въ предѣлахъ отъ 0,6 амп. до 2,2 амп.) выходъ на ThO_3 увеличивается, 3) при одной и той же силѣ тока съ увеличеніемъ температуры (въ предѣлахъ отъ 2° до 45°) выходъ на ThO_3 также увеличивается.

Съ гидратомъ окиси цирконія количественныхъ опытовъ не было произведено, было лишь сдѣлано нѣсколько качественныхъ опытовъ, причемъ при тѣхъ же условіяхъ, что и при $Th(OH)_4$, пропускался нѣсколько часовъ токъ въ 2—2,5 ампера (температура при этомъ поднималась съ 19° или 20° до 27°—28°). Каждый разъ осадокъ при раствореніи въ H_2SO_4 и при дѣйствіи на этотъ растворъ хромовокислымъ каліемъ и эфиромъ давалъ сильное синее окрашиваніе послѣдняго (при этомъ осадокъ даже не промывался сѣрноватистонатріевой соли но только 0,5% NaOH и водой).

Опыты въ томъ же направленіи съ гидратомъ окиси церія не дали положительныхъ результатовъ; лишь въ одномъ случаѣ удалось доказать присутствіе въ осадкѣ ничтожнаго количества перекиси церія.

Эта реакція полученія перекисей торія и цирконія при дѣйствіи NaOCl на гидраты ихъ окисей по уравненію:

$$M(OH)_4 + NaOCl = M(O_2H)(OH)_3 + NaCl$$

доказываетъ, что эти перекиси нельзя разсматривать, какъ двойныя соединенія гидратовъ окисей съ перекисью водорода формулы $M(OH)_4H_2O_2$.

Въ заключеніе я долженъ сказать, что я пытался получить перекись торія дѣйствіемъ на соли торія или гидратъ окиси его надсѣрнокислаго калія, а также дѣйствіемъ озона; кромѣ того я пробовалъ получить ThO_3 электролизомъ торіевыхъ солей и гидрата окиси (въ щелочномъ растворѣ); но всѣ эти опыты дали отрицательные результаты.

Опыты дѣйствія на перекись торія различныхъ возстановителей показали, что она выдѣляетъ J изъ KJ (безъ прибавленія H_2SO_4), окисляетъ Na_2S въ Na_2SO_3 и Na_2SO_4, окись свинца переводитъ въ перекись и окись хрома въ щелочномъ растворѣ окисляетъ въ хромовую кислоту.

Въ настоящее время я занятъ полученіемъ при помощи NaOCl различныхъ перекисей и надкислотъ.

Лейпцигъ. Физико-химическій Институтъ.
4 апрѣля 1902 года.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

О недокисяхъ кадмія.

С. Танатара и М. Левина.

Въ 27 томѣ «Zeitschrift für anorganische Chemie» одинъ изъ насъ описалъ недокись кадмія Cd_4O, которая получается при накаливаніи щавелевокислаго кадмія въ струѣ угольной кислоты. Аналогичная недокиси свинца недокись кадмія — Cd_2O — до сихъ поръ не была получена [1]). Послѣ опытовъ надъ разложеніемъ основного щавелевокислаго висмута [2]) можно было надѣяться, что эта недокись получится при разложеніи основного щавелевокислаго кадмія. Было вѣроятно, что окись углерода возстановляетъ первоначально получающуюся недокись Cd_2O въ недокись Cd_4O и даже въ металлъ, если не позаботиться объ удаленіи этого газа угольной кислотой. Мы надѣялись поэтому, что основная соль состава

$$C_2CdO_4 + CdO = \overline{COO - Cd - O - Cd - COO}$$ разложится согласно уравненію:

$$C_2CdO_4 + CdO = Cd_2O + 2CO_2$$

При этомъ, слѣдовательно, не должна была образоваться окись углерода и предполагавшееся возстановленіе недокиси было бы избѣгнуто.

Требуемая основная щавелевокислая соль была получена нами слѣдующимъ образомъ. Два раствора равныхъ количествъ сѣрнокислаго кадмія были осаждены съ одной стороны щавелевокислымъ аммоніемъ, съ другой ѣдкимъ натромъ. Послѣ достаточнаго промыванія оба осадка смѣшиваются и нагрѣваются съ небольшимъ количествомъ воды въ теченіе 2 часовъ на водяной банѣ. Повидимому, при этомъ дѣйствительно образуется основная соль, потому что осадокъ значительно уплотняется и становится весь ясно кристалличнымъ. Эта соль (или смѣсь) фильтруется и затѣмъ высушивается при 130°—140°. Многократно приготовленное этимъ путемъ вещество всегда показывало тотъ же составъ. Содержаніе щавелевой кислоты мы опредѣляли титрованіемъ посредствомъ хамелеона,

---

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 27.

[2]) См. loco citato.

кадмія—какъ окиси. Отношеніе содержанія окиси и щавелевой кислоты очень хорошо соотвѣтствовало соединенію C_2CdO_4. Соль содержитъ еще воду.

Разложеніе этой основной соли было выполнено тѣмъ же способомъ, какой былъ описанъ при другихъ недокисяхъ [1]). Одинъ конецъ трубки, въ которой производится нагрѣваніе, запаивается, газообразные продукты разложенія собираются въ газометръ. Разложеніе идетъ медленно и правильно, бѣлая соль въ трубкѣ окрашивается въ большей своей части сначала въ сѣрый цвѣтъ, затѣмъ въ красновато-желтый и, наконецъ, въ чисто-зеленый. Послѣ прекращенія выдѣленія газовъ мы оставляемъ трубку охладиться безъ доступа воздуха. Если получающійся зеленый порошокъ содержитъ еще немного щавелевой кислоты (чтобъ убѣдиться въ этомъ, нужно обработать часть порошка разбавленной сѣрной кислотой, отфильтровать и испытать хамелеономъ), то его еще разъ нагрѣваютъ, самое лучшее въ трубкѣ, соединенной съ воздушнымъ насосомъ, во всякомъ случаѣ при отсутствіи доступа воздуха. Продуктъ получается тогда съ виду однороднымъ, чисто зеленымъ, подобно окиси хрома, тогда какъ недокись кадмія Cd_4O окрашена гораздо свѣтлѣе и кажется желтовато-зеленаго цвѣта.

Анализъ собраннаго газа показываетъ, что наше ожиданіе не оправдалось: газъ содержалъ, кромѣ угольной кислоты, еще окись углерода. Объемное отношеніе этихъ газовъ во многихъ опытахъ было очень близко къ 5 : 1. Газъ состоитъ приблизительно изъ 5 объемовъ угольной кислоты и 1 объема окиси углерода [2]).

Полученный твердый продуктъ не могъ слѣдовательно имѣть составъ Cd_2O. Оказалось также, что при обработкѣ этого продукта разбавленной соляной кислотой (до полунормальной) остается

31,12 — 31,59 — 30,23 — 31,29 — 29,61 — 30,60%

металлическаго кадмія. Эти опредѣленія производились какъ описано при недокиси кадмія Cd_4O. Составъ этого продукта выра-

---

[1]) Zeit. für anorg. Chemie. *1901*.

[2]) При этихъ анализахъ мы нашли, что обыкновенный поглотитель для окиси углерода (полухлористая мѣдь въ солянокисломъ растворѣ) поглощаетъ очень хорошо также и угольную кислоту. Необходимо поэтому непремѣнно сначала вполнѣ удалить угольную кислоту ѣдкимъ кали и тогда только опредѣлять содержаніе окиси углерода. Если опредѣленія дѣлать въ обратномъ порядкѣ, то возможны большія ошибки. Поглотитель для окиси углерода въ опытѣ въ теченіе 24 часовъ поглотилъ 60 к. с. чистой угольной кислоты.

жается, слѣдовательно, формулой Cd_3O_2, такъ какъ при реакціи съ соляной кислотой согласно равенству

$$Cd_3O_2 + 4HCl = 2CdCl_2 + 2H_2O + Cd$$

должно оставаться 30,43% кадмія.

Это обстоятельство и содержаніе окиси углерода въ газѣ, получающемся при разложеніи основной щавелевокислой соли, приводятъ къ заключенію, что соль разлагается по уравненію

$$3(C_2CdO_4 + CdO) = 2Cd_3O_2 + 5CO_2 + CO$$

Зеленый порошокъ, составъ котораго выражается формулой Cd_3O_2, можетъ быть также смѣсью окиси кадмія съ кадміемъ или окиси кадмія съ закисью:

$$Cd_3O_2 = 2CdO + Cd = CdO + Cd_2O$$

Кромѣ цвѣта и термохимическихъ данныхъ, о которыхъ ниже, еще нѣкоторыя соображенія говорятъ за то, что въ этомъ веществѣ нѣтъ въ качествѣ составныхъ частей ни окиси кадмія, ни металлическаго кадмія: накаленная желтая окись кадмія медленно растворяется въ разбавленной соляной кислотѣ ($^1/_4$ до $^1/_2$-нормальной). Искусственно составленная смѣсь окиси кадмія съ возстановленнымъ металлическимъ кадміемъ желтоватаго цвѣта и относится при обработкѣ разбавленной соляной кислотой существенно иначе, чѣмъ наше вещество: окись кадмія растворяется медленно, оставляя въ концѣ металлическій кадмій, въ видѣ тяжелаго порошка. Напротивъ Cd_3O_2 моментально разлагается соляной кислотой на растворяющуюся окись кадмія и очень мелкій металлическій кадмій, который мало по малу сбивается въ комки. Въ калориметрическихъ опытахъ при обработкѣ нашего порошка полунормальной соляной кислотой выдѣленіе теплоты оканчивается вполнѣ въ двѣ минуты, тогда какъ накаленная окись кадмія, обработанная соляной кислотой, не растворяется въ калориметрѣ и въ 10 минутъ и соотвѣтственно этому и температура все время повышается.

Мы пробовали, нельзя ли извлечь металлическій кадмій изъ этой недокиси (Cd_3O_2) встряхиваніемъ съ ртутью. Чтобы избѣжать по возможности разложенія ртутью (что возможно, въ особенности при такомъ непостоянномъ соединеніи, разложеніе котораго на металлъ и окись должно происходить легко, какъ это ниже будетъ показано), мы удовольствовались получасовымъ встряхиваніемъ закиси съ чистой сухой ртутью. Оказалось, что послѣ этого ртуть

имѣла тѣ же качества, какъ и чистая, и не показывала ни одного изъ тѣхъ свойствъ, которыя мы находимъ у нечистой амальгамированной ртути. Эта ртуть была тѣмъ не менѣе анализирована. Мы не нашли въ ней совсѣмъ кадмія [1]).

Итакъ, наша недокись не содержитъ ни окиси, ни металлическаго кадмія и не можетъ быть смѣсью, которая содержала бы одно изъ этихъ тѣлъ. Можно разсматривать ее какъ соединеніе окиси съ недокисью кадмія Cd_2O, также какъ, напримѣръ, разсматриваютъ сурикъ какъ соединеніе двуокиси и окиси свинца.

Нагрѣтая при отсутствіи доступа воздуха выше температуры образованія, эта недокись разлагается и превращается въ сѣрожелтый порошокъ, представляющій смѣсь окиси кадмія съ металлическимъ кадміемъ. Эта смѣсь отличается отъ закиси Cd_3O_2 не только по своему цвѣту, но и отношеніемъ къ водѣ, къ полунормальной соляной кислотѣ и по калориметрическому эффекту при реакціи съ соляной кислотой.

И подъ водой эта недокись разлагается довольно быстро. Уже спустя часъ поверхностный слой превращается въ сѣрый порошокъ. Разложеніе быстро подвигается впередъ, пока вся недокись не превратится въ смѣсь металла съ гидратомъ окиси кадмія. Поэтому невозможно опредѣлить удѣльный вѣсъ этой недокиси въ пикнометрѣ съ водой.

Калориметрическое изслѣдованіе этой недокиси выполнено по тому же способу, какой описанъ при недокиси кадмія Cd_4O [2]). Мы нашли, что при разложеніи этой недокиси полунормальной соляной кислотой на 1 мол. $Cd_3O_2 = 368$ гр. развивается

42,700 — 43,205 — 42,767, въ среднемъ 42,889 кал.,

тогда какъ образованіе двухъ мол. хлористаго кадмія изъ окиси и избытка соляной кислоты сопровождается выдѣленіемъ 50,082 кал. [3]). Для каждаго опредѣленія бралось отъ 4—6 гр. недокиси и 500 к. с. полунормальной соляной кислоты. Послѣ каждаго опыта мы опредѣляли вѣсъ оставшагося въ калориметрѣ кадмія. Эти послѣднія опредѣленія совпадали очень хорошо съ теоретически вычисленными числами. Однако, запахъ нечистаго водорода, выдѣлявшагося въ

[1]) Эту ртуть мы обработывали азотной кислотой до растворенія почти половины ея. Мы выпарили растворъ и нагрѣли остатокъ, чтобы разложить азотистыя соединенія и окись ртути. При этомъ не осталось совсѣмъ окиси кадмія.

[2]) Loco citato.

[3]) По моимъ опредѣленіямъ. *С. Танатаръ.*

небольшомъ количествѣ [1]), показывалъ, что нѣкоторое количество кадмія растворяется, но столь малое, что оно не имѣетъ вліянія на ходъ термометра и не уменьшаетъ замѣтнымъ образомъ количество остающагося металла.

Результатъ термохимическаго изслѣдованія, значитъ, таковъ, что разложеніе недокиси

$$Cd_3O_2 = 2CdO + Cd$$

сопровождается поглощеніемъ 50,081 — 42,889 = 7,192 кал. Образованіе изъ металла и окиси было, слѣдовательно, экзотермичнымъ и недокись Cd_3O_2 на 7,192 кал. бѣднѣе внутренней энергіей, чѣмъ соотвѣтствующая смѣсь окиси и металла.

Мы получили, слѣдовательно, вмѣсто ожидавшейся недокиси Cd_2O другую. Вмѣстѣ съ тѣмъ газообразный продуктъ разложенія основной щавелевокислой соли содержалъ окись углерода. Можно было предполагать, что первоначально получается недокись кадмія Cd_2O, но она угольной кислотой отчасти окисляется, такъ что наряду съ частицей закиси образуется частица окиси. При этомъ конечный продуктъ можетъ быть или смѣсью, или соединеніемъ недокиси и окиси. Чтобы провѣрить наше предположеніе о послѣдующемъ вліяніи угольной кислоты на образующуюся вначалѣ, по предположенію, недокись Cd_2O, мы поставили опыты, въ которыхъ условія были такъ выбраны, что это послѣдующее вліяніе, въ случаѣ, если оно существовало, должно было еще болѣе выступить, или, наоборотъ, исчезнуть. Съ одной стороны мы разлагали нашу основную щавелевокислую соль въ безвоздушномъ пространствѣ, соединяя открытый конецъ трубки, въ которой происходило разложеніе, съ водянымъ насосомъ. Во все время разложенія давленіе въ трубкѣ не превышало 50 мм. ртутнаго столба. При этихъ условіяхъ окисляющее дѣйствіе угольной кислоты должно было быть ослаблено. Несмотря на это мы получили тотъ же продуктъ состава Cd_3O_2. Съ другой стороны мы производили разложеніе той же соли въ струѣ сухой угольной кислоты, такъ что атмосфера надъ твердымъ продуктомъ разложенія была гораздо бѣднѣе окисью углерода, чѣмъ при разложеніи безъ доступа угольной кислоты.

Если бы здѣсь дѣло было въ химическомъ равновѣсіи и составъ

[1]) Мы убѣдились въ этомъ: 4—5 гр. Cd_3O_2 (также Cd_2O) были такъ обработаны избыткомъ соляной кислотой, чтобы въ случаѣ выдѣленія газа объемъ его могъ быть измѣренъ. Въ двухъ случаяхъ въ продолженіе 15 минутъ выдѣлилось не болѣе 1,5 к. с. газа.

твердаго продукта зависѣлъ бы отъ парціальнаго давленія газовъ, то можно было бы ожидать сильнаго окисленія недокиси. Но и въ этомъ случаѣ мы получили недокись Cd_3O_2. Это обстоятельство опять приводитъ насъ къ заключенію, что нашъ продуктъ не можетъ быть смѣсью окиси и недокиси Cd_2O, но представляетъ или самостоятельную недокись или соединеніе окиси съ недокисью Cd_2O.

Намъ удалось получить также и эту недокись кадмія — Cd_2O, аналогичную съ недокисью свинца. Она получается при разложеніи основной щавелевокислой соли кадмія нѣсколько другого состава. Такъ какъ при разложеніи нормальной щавелевокислой соли получается недокись кадмія Cd_4O, а при разложеніи основной щавелевокислой соли $C_2CdO_4 + CdO$ получается болѣе окисленный продуктъ въ сравненіи съ недокисью Cd_2O, то можно было ожидать, что менѣе основная соль при разложеніи даетъ требуемую закись Cd_2O. Поэтому мы рѣшили получить основную соль $2C_2CdO_4 + CdO$ и изслѣдовать продукты ея разложенія. Мы надѣялись, что разложеніе произойдетъ согласно равенству

$$4C_2CdO_4 + 2CdO = 3Cd_2O + 7CO_2 + CO$$

при образованіи искомой недокиси и выдѣленіи угольной кислоты и окиси углерода въ объемномъ отношеніи 7 къ 1.

Потребную основную щавелевокислую соль мы приготовили по тому же способу, какъ и предыдущую. Мы полагаемъ также, что мы дѣйствительно получили основную соль, а не смѣсь щавелевокислой соли и гидрата окиси. Въ пользу такого мнѣнія служатъ тѣ же мало доказательныя соображенія, которыя приведены при предшествовавшей, также предполагаемой, основной соли ($C_2CdO_4 + CdO$). Высушенную соль мы анализировали и нашли, что отношеніе содержанія окиси кадмія и щавелевой кислоты отвѣчаетъ составу $2C_2CdO_4 + CdO$. Эта соль тоже содержитъ воду. При разложеніи этой соли остается зеленый порошокъ, который по внѣшнему виду совершенно походитъ на недокись Cd_3O_2. Но уже анализъ получающихся при разложеніи газовъ показываетъ, что составъ его долженъ быть инымъ. Объемное отношеніе между угольной кислотой и окисью углерода оказывается близкимъ къ 7 : 1.

При обработкѣ разбавленной соляной кислотой этотъ зеленый порошокъ оставляетъ больше металлическаго кадмія, чѣмъ недокись Cd_3O_2. Мы нашли

46,15 — 45,74 — 45,79%

кадмія, тогда какъ согласно равенству

$$Cd_2O + 2HCl = CdCl_2 + H_2O + Cd$$

эта недокись теоретически должна оставлять 46,66% кадмія. Эта недокись съ внѣшней сторны и по нѣкоторымъ свойствамъ не отличается отъ предыдущей. Она также разлагается подъ вліяніемъ воды, также относится къ нагрѣванію безъ доступа воздуха, превращаясь въ смѣсь окиси и металла. Она могла бы представлять смѣсь $Cd_3O_2 + Cd = 2Cd_2O$.

Противъ такого предположенія говоритъ то обстоятельство, что при обработкѣ ртутью (подобно тому, какъ мы это дѣлали съ Cd_3O_2) мы не могли совершенно извлечь изъ нея кадмія.

Термохимическое излѣдованіе реакціи этой недокиси съ полунормальной соляной кислотой показало, что при этомъ на 1 мол. $Cd_2O = 240$ гр. выдѣляется

22,344 — 22,092 — 21,710 — 22,128 въ среднемъ 22,068 кал.

Эти опредѣленія были также произведены съ 4—6 гр. вещества и вѣсъ остающагося кадмія каждый разъ опредѣлялся. Образованіе закиси изъ металла и окиси, слѣдовательно, экзотермично, и именно сопровождается выдѣленіемъ 25,041 — 22,068 кал. = 2,973 кал.

Разница во внутренней энергіи соединенія Cd_3O_2 и смѣси $(Cd_2O + CdO) = 4,220$ кал. выходитъ изъ предѣловъ ошибки въ этихъ опредѣленіяхъ, такъ что термохимическое изслѣдованіе также говоритъ въ пользу существованія недокиси Cd_3O_2. Нѣкоторыя наблюденія позволяютъ намъ предположить, что недокись Cd_3O_2 при нагрѣваніи распадается сначала на окись и Cd_2O, которая при болѣе высокой температурѣ съ своей стороны распадается на окись и металлъ.

Одесса, 9-го апрѣля 1902 г.

О льняномъ маслѣ.

С. Фокина

(Предварительное сообщеніе).

Заинтересованный вопросомъ объ опредѣленіи какъ качественномъ, такъ и количественномъ высыхающихъ маселъ въ смѣсяхъ съ другими жирами и маслами, я прихожу къ тому выводу, что главною составною частью льняногомасла слѣдуетъ считать не линоленовую и изолиноленовую кислоты, какъ думаетъ Гацура, а льняную кислоту, какъ еще въ 1889 году утверждалъ А. Реформатскій; но этотъ послѣдній полагалъ, что линоленовыхъ кислотъ въ льня-

номъ маслѣ совсѣмъ нѣтъ и образованіе при бромированіи гексабромстеариновой кислоты объясняется замѣщеніемъ бромомъ водорода въ той же льняной кислотѣ.

Я лично, съ цѣлью убѣдиться, какъ вліяетъ измѣненіе условій бромированія, велъ послѣднее при различныхъ температурахъ, съ различными растворителями и при измѣняющихся крѣпостяхъ растворовъ и масла и брома. Растворителями были: ледяная уксусная кислота, сѣрный эфиръ, четыреххлористый углеродъ и нефтяной эфиръ.

Такъ какъ выходъ гексабромстеариновой кислоты варіировалъ въ довольно узкихъ предѣлахъ: 22%—25% отъ взятыхъ въ реакцію жирныхъ кислотъ изъ льняного масла, то можно полагать, какъ думаетъ и Гацура, что гексабромстеариновая кислота есть продуктъ реакціи не на льняную, а болѣе непредѣльную линоленовую кислоту. Выдѣленный изъ нефтяного эфира гексабромпродуктъ, при храненіи въ эксикаторѣ, выдѣляетъ очень много бромистоводородной кислоты и самъ при этомъ чернѣетъ. Не является ли выдѣляющаяся при бромированіи льняного масла и жирныхъ кислотъ изъ него HBr вслѣдствіе подобнаго же разложенія уже во время реакціи? Іодное число жирныхъ кислотъ, полученныхъ изъ масла, извлеченнаго экстракціей непосредственно изъ сѣмянъ, было у меня 190—190,7, а іодное число жидкихъ кислотъ 200—201. Эти іодныя числа уже указываютъ, что ни въ какомъ случаѣ не можетъ быть въ жирныхъ кислотахъ линоленовыхъ кислотъ 80%, какъ полагаетъ Гацура, потому что, полагая, что остальные 20% представляютъ изъ себя насыщенныя предѣльныя кислоты (предполагая, разумѣется, что масло состоитъ изъ высшихъ твердыхъ кислотъ пальмитиновой, стеариновой, миристиновой и пр. и жидкихъ—олеиновой, льняной и линоленовыхъ), мы имѣемъ іодное число $= 274 \times 0,8 = 219,2$, а такъ какъ на основаніи іодныхъ чиселъ жидкихъ жирныхъ кислотъ и самихъ жирныхъ кислотъ можно думать, что твердыхъ кислотъ содержится не болѣе 5%—примемъ даже 10% и что остальная часть олеиновая кислота—мы получаемъ іодное число 230.

Если принять, что въ маслѣ линоленовыхъ кислотъ 22—25%, а твердыхъ около 5%, мы на основаніи простыхъ вычисленій придемъ въ высказанному раньше заключенію о большомъ содержаніи льняной кислоты. Но льняныя кислоты изъ льняного масла и изъ другихъ, какъ, напримѣръ, хлопчатниковаго, кунжутнаго, подсолнечнаго не тождественны, а изомерны.

Три послѣднія масла даютъ при бромированіи ихъ жирныхъ кислотъ тетрабромстеариновую кислоту, плавящуюся при 114°—115° и имѣю-

щую ясно кристаллическое строеніе, тогда какъ льняная кислота изъ льняного масла даетъ жидкій при обыкновенныхъ условіяхъ тетрабромпродуктъ, изъ котораго черезъ посредство свинцовой соли мнѣ удалось выдѣлить твердую кислоту, плавящуюся около 98°—101°, которая, будучи расплавлена, застываетъ въ аморфную массу. Многократныя прекрасталлизовки не дали порціи въ 114°—116°.

Анализъ жидкаго бромпродукта (изъ свѣжаго только масла) даетъ числа, весьма близкія къ теоріи при разсчетѣ на тетрабромстеариновую кислоту. Изслѣдованіе продолжается.

О содержаніи масла въ сѣменахъ хлопчатника различнаго происхожденія, культивированнаго въ Средней Азіи.

Студ. Д. Черневскаго.

Изслѣдовано было пять образцовъ сѣмянъ хлопчатника изъ средней Азіи: два мѣстныхъ бухарскихъ, одинъ египетскій и два американскихъ. По внѣшности сѣмена весьма существенно отличаются какъ цвѣтомъ и величиною, такъ и количествомъ покрывающаго ихъ мелкаго волоса и строеніемъ кожуры. Сѣмена египетскаго хлопка характеризуются своею гладкою кожурою чернаго цвѣта; они покрыты только очень небольшимъ количествамъ волоса, покрывающаго сѣмя преимущественно съ одной стороны и легко отдѣляемаго руками.

Американское сѣмя покрыто почти со всѣхъ сторонъ волосомъ, характеризуется своею довольно значительною величиною, зеленоватымъ цвѣтомъ кожуры, имѣющей чешуйчатое строеніе.

Бухарское хлопчатниковое сѣмя сравнительно небольшихъ размѣровъ, покрыто со всѣхъ сторонъ большимъ количествомъ трудно отдѣляемаго волоса; кожура его окрашена въ темнокоричневый цвѣтъ. Количественное опредѣленіе масла производилось въ экстракціонномъ приборѣ Сокслета. Какъ растворитель употреблялся сѣрный эфиръ и высушиваніе масла производилось въ струѣ углекислоты.

Масла въ % содержится въ сѣменахъ:

Американскихъ изъ Андижана . .	23,46 »
Американскихъ, Упландъ	21,19 »
Египетскихъ	23,35 »
Бухарскихъ, 1-ый образецъ. . . .	17,15 »
Бухарскихъ, 2-ой образецъ. . . .	17,75 »

Такимъ образомъ въ различныхъ сѣменахъ содержаніе масла варіируетъ въ довольно широкихъ предѣлахъ.

О составѣ дубильнаго матеріала „таранъ".

Студ. Ф. Саросѣка.

Таранъ представляетъ измельченный корень растенія, произрастающаго въ Средней Азіи и употребляемаго на мѣстныхъ кожевенныхъ заводахъ для приготовленія желтыхъ дубленыхъ кожъ, требуемыхъ населеніемъ.

Анализомъ корня тарана по методу Симанда и Вейса опредѣлено, что дубильнаго вещества, усвояемаго кожей, въ немъ 17%. Это дубильное вещество принадлежитъ къ ряду пирогалловыхъ, такъ какъ водная его вытяжка даетъ сине-черное окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ и желѣзными квасцами.

По Манохину, этотъ рядъ дубильныхъ веществъ подраздѣляется на два класса: дающія «налетъ» на кожѣ и налета не дающія. Первыя при разложеніи сѣрной или соляной кислотами даютъ эллаговую, вторыя дигалловую кислоту. Качественное распознаваніе производится помощью азотистой реакціи, характерной для «налетъ» дающихъ своимъ краснобурымъ окрашиваніемъ.

Реакцію съ азотистой кислотой вытяжка тарана даетъ совершенно отчетливо, слѣдовательно дубильное вещество корня принадлежитъ къ пирогалловымъ «налетъ» дающимъ. Для подтвержденія вышесказаннаго была получена эллаговая кислота слѣдующимъ образомъ. Измельченный корень былъ обработанъ при нагрѣваніи слабой соляной кислотой, остатокъ отфильтрованъ, промытъ и выщелоченъ горячимъ спиртомъ. Качественныя пробы были произведены со спиртовой вытяжкой на характерныя для эллаговой кислоты реакціи: съ хлорнымъ желѣзомъ получается характерное зеленоватое окрашиваніе, переходящее въ черное; съ крѣпкой азотной кислотой красное окрашиваніе; съ уксуснокальціевой солью желтый лакъ.

Изъ технической лабораторіи Московскаго Университета.

О реакціи между бензоломъ и целлюлозой.

(2-ое сообщеніе).

А. М. Настюкова.

(Получено 12 апрѣля 1902 г.).

Въ предыдущемъ сообщеніи [1]) я указалъ, что считаю описанный мною первоначальный продуктъ реакціи между бензоломъ и целлюлозой за тетрафенилцеллюлозу $C_6H_6O_5(C_6H_5)_4$. Анализъ этого вещества, высушеннаго при 105°—110°, далъ такія числа:

Вещества взято 0,2765; получено: CO_2—0,8080, H_2O—0,1385.
I. C—79,70; H—5,57
Вещества взято 0,2655; получено: CO_2—0,7755, H_2O—0,1305.
II. C—79,66; H—5,46
Вещества взято 0,6530; получено: $BaSO_4$—0,1285.
Опредѣленіе въ немъ сѣры дало S—2,70%.

Анализъ этого вещества, высушеннаго въ эксикаторѣ до постояннаго вѣса, далъ такія числа:

Вещества взято 0,2230; получено: CO_2—0,6395, H_2O—0,1100.
I. C—78,21; H--5,49
Вещества взято 0,1740; получено: CO_2—0,4965, H_2O—0,0900.
II. C—77,77; H—5,75

Такъ какъ это вещество содержитъ сѣру и въ то же время нерастворимо въ ѣдкихъ щелочахъ, то я принимаю въ немъ еще нѣсколько группъ SO_2. Къ вышеприведеннымъ числамъ анализа подходитъ формула тетрафенилцеллюлозы, содержащей двѣ группы SO_2 на шесть мономеровъ и потерявшей девять (для вещества, высушеннаго въ эксикаторѣ) или двѣнадцать (для вещества, высушеннаго при 105°—110°) частицъ воды, т. е. полторы или двѣ частицы воды на каждый мономеръ: первая формула—$C_{180}H_{134}O_{25}S_2$ и вторая формула—$C_{180}H_{128}O_{22}S_2$.

Формула $C_{180}H_{134}O_{25}S_2$ требуетъ	Найдено въ среднемъ.
C—78,32	77,99
H— 4,86	5,62
S— 2,32	—

[1]) А. М. Настюковъ. О реакціи между бензоломъ и целлюлозой—1-ое сообщеніе—Журн. Русскаго Хим. Общ., *1902*.

*

Формула $C_{180}H_{128}O_{22}S_2$ требуетъ	Найдено въ среднемъ.
C—79,88	79,68
H— 4,73	5,51
S— 2,37	2,70

Я упоминалъ раньше, что формула тетрафенилцеллюлозы допускаетъ возможность изомеріи: фенилы замѣщаютъ или гидроксильные водороды или водороды, стоящіе при углеродныхъ атомахъ целлюлозы; въ послѣднемъ случаѣ водяные остатки целлюлозы, по данной мною формулѣ, изъ вторичныхъ переходили бы въ третичные водяные остатки тетрафенилцеллюлозы и болѣе легкая способность послѣдней терять конституціонную воду становилась бы до извѣстной степени объяснимой. Изученіе продуктовъ сухой перегонки тетрафенилцеллюлозы и продуктовъ ея окисленія показываетъ намъ, что дѣйствительно при образованіи ея надо принять замѣщеніе фенилами водородовъ не гидроксильныхъ, а стоящихъ при углеродныхъ атомахъ целлюлозы, ибо при этомъ были получены главнымъ образомъ толуолъ и бензойная кислота—вещества съ 7 атомами углерода, тогда какъ бензолъ содержитъ ихъ шесть. Этотъ же результатъ съ несомнѣнностью указываетъ, что мы имѣемъ дѣло съ ароматическимъ производнымъ целлюлозы. Перехожу къ фактическимъ даннымъ.

Сухая перегонка. При сухой перегонкѣ тетрафенилцеллюлозы, высушенной при 100°, получаются коксъ, масло, подсмольная вода и горючіе газы,—въ количествахъ нѣсколько различныхъ, смотря по условіямъ перегонки; въ перегонѣ находится также небольшое количество свободной сѣры. Газъ состоитъ изъ сѣрнистаго ангидрида, углекислоты, сѣроводорода и углеводородовъ; изъ подсмольной воды выдѣлено небольшое количество бензойнаго алдегида.— Выходы масла—отъ 13% до 23%; выходъ кокса—отъ 4% до 60%. Масло было очищено взбалтываніемъ съ ѣдкимъ натромъ, промыто водой, высушено хлористымъ кальціемъ и подвергнуто фракціонированной перегонкѣ съ дефлегматоромъ. Такимъ образомъ, кромѣ совершенно незначительнаго количества кокса, были получены слѣдующія фракціи.

1) Фракція до 100° . . . . 4 гр.

Большая часть ея перегоняется при 85°—90°. Представляетъ изъ себя бензолъ, что доказывается полученіемъ изъ него анилина.

2) Фракція отъ 100° до 120° . . . . 20 гр.

Послѣ очищенія ѣдкимъ натромъ и сѣрной кислотой, перего-

няется въ предѣлахъ 105°—113°; это главный продуктъ перегонки; представляетъ изъ себя толуолъ, что доказывается полученіемъ изъ него *on*—(а)динитротолуола съ точкой плавленія 69°; опредѣленіе азота въ динитротолуолѣ приведено ниже.

3) Фракція отъ 120° до 200° . . . . 4 гр.

Большая часть перегоняется между 120°—150°. При нитрованіи даетъ нитропродукты, перегоняющіеся въ предѣлахъ 225°—233°; ближе не изслѣдовано.

4) Фракція отъ 200° до 240° . . . . 3 гр.

Желтоватое масло; ближе не изслѣдовано.

5) Фракція выше 300° . . . . 5 гр.

Темножелтое масло. При охлаждeніи выдѣляетъ кристаллическое вещество желтозеленаго цвѣта; перекристализованное изъ горячаго спирта, вещество это имѣетъ точку плавленія 209°; съ пикриновой кислотой даетъ кристаллическое соединеніе краснаго цвѣта; количество этого вещества очень незначительно и представляетъ оно изъ себя, по всей вѣроятности, антраценъ.

Такимъ образомъ, изъ 36 гр. всѣхъ этихъ фракцій толуолъ составляетъ 20 гр. или около 60%. Принимая во вниманіе потери масла въ вѣсѣ при очищеніи и при фракціонировкѣ, выходы толуола по отношенію къ тетрафенилцеллюлозѣ должны составить отъ 5% до 10%.

Опредѣленіе азота въ динитротолуолѣ:

N—15,42% (вещества взято 0,2460; получено азота 33,6 куб. см. при температурѣ 23° и *H*=760,7 мил.); вычислено для динитротолуола: N—15,38%.

Окисленіе. Окисленіе тетрафенилцеллюлозы даетъ различные продукты, смотря по условіямъ его и взятому окислителю. При окисленіи на холоду въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ 60 гр. тетрафенилцеллюлозы 240 гр. хамелеона въ 6%-омъ (нейтральномъ) растворѣ было получено около 15 гр., т. е. около 25% бензойной кислоты. Для этого я отфильтровывалъ жидкость отъ выдѣлившейся перекиси марганца и сгущалъ выпариваніемъ на песчаной банѣ; затѣмъ приливалъ соляной кислоты, выдѣлившійся при подкисленіи осадокъ отфильтровывалъ, перекристаллизовывалъ изъ горячей воды и возгонялъ; часть бензойной кислоты, при подкисленіи соляной кислотой, оставалась въ растворѣ и извлекалась изъ фильтрата взбалтываніемъ съ эфиромъ. Точка плавленія 121°. Анализъ далъ:

C—68,87; H—5,19. Вещества взято 0,1980; получено: CO_2—0,5000, H_2O—0,0925.—Вычислено для бензойной кислоты: C—68,85; H—4,92.

Была приготовлена мѣдная соль; анализъ ея далъ содержаніе мѣди:

Cu—20,97% (вещества взято 0,4125; получено CuO—0,1085); вычислено для бензойнокислой мѣди: Cu—20,65%.

Всѣ эти данныя указываютъ, что полученное вещество есть бензойная кислота.

Изслѣдованіе продолжается и въ слѣдующемъ сообщеніи мнѣ придется вернуться и къ анализамъ и къ продуктамъ окисленія и къ продуктамъ сухой перегонки; получены и другія производныя тетрафенилцеллюлозы. Кромѣ того, мною начаты опыты, въ которыхъ вмѣсто целлюлозы я бралъ другіе углеводы, какъ крахмалъ, глюкозу, далѣе триоксиметиленъ; или я замѣнялъ бензолъ толуоломъ, нафталиномъ и т. п. Во многихъ случаяхъ были получены положительные результаты и они составятъ также предметъ моихъ новыхъ сообщеній.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

Продукты возстановленія α- и γ-бензилпиридиновъ.

А. Е. Чичибабина.

Возстановленіе бензилпиридиновъ въ бензилпиперидины по способу Вышнеградскаго-Ладенбурга, т. е. металлическимъ натріемъ въ абсолютно спиртовомъ растворѣ, велось въ условіяхъ, близкихъ къ тѣмъ, какія были выработаны Ладенбургомъ [1]) для возстановленія пиридина и его гомологовъ. А именно, въ колбу съ обратнымъ холодильникомъ, емкостью около литра, бралось около 10 граммовъ бензилпиридина и 100 куб. с. абсолютнаго спирта и постепенно вносился металлическій натрій. Вначалѣ жидкость сама собой вскипаетъ, потомъ нагрѣваніемъ на азбестированной сѣткѣ поддерживалось слабое кипѣніе. Натрій передъ употребленіемъ промывался эфиромъ, при чемъ онъ брался въ очень большомъ избыткѣ: дла α-бензилпиридина—на 1 вѣсовую часть его $2^1/_2$ части натрія, для γ-бензилпиридина даже $3^1/_2$ части натрія. И при такомъ избыткѣ натрія, какъ видно изъ дальнѣйшаго, не происходитъ полнаго возстановленія γ-бензилпиридина въ пиперидинъ. По мѣрѣ того, какъ раствореніе натрія сильно

---

[1]) Lieb. Ann. **247**,51. См. также Bally. Berl. Ber. **20**,2590.

замедлялось, спиртъ прибавлялся еще нѣсколько разъ небольшими порціями, и послѣ введенія всего количества натрія жидкость кипятилась до полнаго его растворенія. Вся реакція возстановленія продолжается 2—4 часа. Продуктъ реакціи послѣ охлажденія разлагался водой и извлекался эфиромъ. Эфирный слой, промытый водой, сушился окисью барія, и послѣ отгонки эфира основаніе подвергалось перегонкѣ. Для очищенія полученныхъ такимъ образомъ сырыхъ бензилпиперидиновъ они переводились въ пикриновыя соли смѣшеніемъ спиртоваго раствора основаній съ теоретическимъ количествомъ спиртоваго раствора пикриновой кислоты, пикриновыя соли очищались перекристаллизовкой изъ горячаго спирта и затѣмъ разлагались ѣдкимъ натромъ. Выходы чистыхъ пиперидиновъ 60—70% теоретическихъ.

i-*α*-Бензилпиперидинъ, $C_6H_5 - CH_2 - C_5H_{10}N$. Выдѣленное изъ пикриновой соли основаніе извлекалось эфиромъ; эфирный слой промывался небольшимъ количествомъ воды и послѣ просушки эфирнаго раствора окисью барія и отгонки эфира основаніе перегонялось. При перегонкѣ оно переходило между 267°—268°. Послѣ охлажденія вещество закристаллизовывается въ игольчатые кристаллы. Анализъ показалъ, что оно имѣетъ составъ бензилпиперидина.

I. Взято 0,1650 гр. Получено 0,1405 гр. H_2O и 0,4963 гр. CO_2

II. Взято 0,2050 гр. Получено 16,8 к. с. N при 16°. Давленіе 750 мм.

	H	C	N
Найдено	9,49	82,11	8,21
Требуется для $C_{12}H_{17}N$	9,71	82,29	8,00

i-*α*-Бензилпиперидинъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся при 32°, съ запахомъ, напоминающимъ запахъ пиперидина, но гораздо болѣе слабымъ. Онъ обладаетъ сильными основными свойствами и на воздухѣ жадно притягиваетъ угольную кислоту, нерастворимъ въ водѣ и чрезвычайно легко растворяется въ спиртѣ и эфирѣ.

Хлористоводородная соль *i*-*α*-бензилпиперидина $C_{12}H_{17}N.HCl$. При испареніи на холоду раствора *i*-*α*-бензилпиперидина въ соляной кислотѣ хлористоводородная соль выдѣляется въ видѣ иголочекъ, содержащихъ кристаллизаціонную воду, плавящихся въ кристаллизаціонной водѣ около 58°. Въ безводномъ состояніи ее легко получить, растворяя полученную выпариваніемъ на водяной банѣ трудно кристаллизующуюся соль въ спиртѣ и осаждая ее эфиромъ. При этомъ она получается въ видѣ бѣлаго кристалли-

ческаго порошка, легко растворимаго въ водѣ и спиртѣ, плавящагося при 137°. Опредѣленіе въ ней хлора подтверждаетъ приведенный выше составъ.

Взято 0,3007 гр. Получено 0,2016 гр. AgCl
Найдено Cl . . . . 16,58 %.
Требуется для $C_{12}H_{17}N.HCl$. 16,75 %.

Хлороплатинатъ *i*-*α*-бензилпиперидина $(C_{12}H_{17}NHCl)_2\,PtCl_4$ получается прибавленіемъ на холоду къ раствору хлористоводородной соли раствора хлорной платины въ видѣ желтаго порошка. При перекристаллизовкѣ медленнымъ охлажденіемъ горячаго воднаго раствора онъ можетъ быть полученъ въ видѣ крупныхъ матовыхъ желтыхъ иголъ, плавящихся при 210°, при чемъ уже раньше соль темнѣетъ. Въ холодной водѣ хлороплатинатъ трудно растворимъ. Опредѣленіе платины показываетъ, что хлороплатинатъ имѣетъ нормальный составъ.

Взято 0,1199 гр. Получено . . . Pt — 0,0207 гр.
Найдено Pt . . . . 25,61%.
Требуется для $(C_{12}H_{18}NCl)_2\,PtCl_4$ . . 25,63%.

Хлорауратъ *i*-*α*-бензилпиперидина $C_{12}H_{17}N.HCl.AuCl_3$ трудно растворимъ въ холодной водѣ и хорошо растворимъ въ горячей. При осажденіи растворомъ хлорнаго золота крѣпкаго раствора хлористоводородной соли онъ осѣдаетъ въ видѣ масла, скоро закристаллизовывающагося въ золотистыя пленочки, подъ микроскопомъ представляющія картину неправильной кристаллизаціи. При осажденіи же изъ разбавленнаго раствора или при перекристаллизовкѣ медленнымъ охлажденіемъ не очень крѣпкаго горячаго воднаго раствора хлорауратъ осѣдаетъ въ видѣ нѣжныхъ золотистыхъ пластинчатыхъ иголъ, длиною до двухъ сантиметровъ. Хлорауратъ *i*-*α*-бензилпиперидина, высушенный на пористой пластинкѣ или въ эксикаторѣ, плавится при 168°—170° и имѣетъ нормальный составъ, какъ показываетъ опредѣленіе въ немъ золота.

Взято 0,1335 гр. Получено 0,0508 гр. Au
Найдено Au » 38,06%
Требуется для $C_{12}H_{17}N.HCl.AuCl_3$ 38,29%

Пикриновая соль *i*-*α*-бензилпиперидина $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_{12}H_{17}N$ получается смѣшеніемъ эквивалентныхъ количествъ спиртовыхъ растворовъ пикриновой кислоты и основанія. Она не очень мало растворима въ холодномъ спиртѣ, хорошо растворима въ горячемъ спиртѣ и холодномъ ацетонѣ, весьма сильно растворима въ горячемъ ацетонѣ; въ водѣ и бензолѣ соль мало растворима,—въ горя-

чихъ нѣсколько лучше, чѣмъ въ холодныхъ. При перекристаллизовкѣ медленнымъ охлажденіемъ изъ горячаго спирта или ацетона соль получается въ видѣ довольно крупныхъ кристалловъ, имѣющихъ видъ короткихъ толстыхъ призмъ. Соль плавится при 156°—157°. Содержаніе азота въ пикриновой соли отвѣчаетъ нормальному составу.

Взято 0,1131 гр. Получено 13,8 к. с. N при $18^1/_2$°. Давленіе 755 мм. при $18^1/_2$°.

Найдено N 13,94%

Требуется для $C_{12}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ 13,86%.

Маточный спиртовый растворъ послѣ осажденія сырого продукта возстановленія пикриновой кислотой при испареніи выдѣляетъ еще нѣкоторое количество пикриновой соли α-бензилпиперидина, а затѣмъ оставляетъ густую некристаллическую массу. Изъ этой некристаллизующейся соли ѣдкимъ натромъ выдѣляется жидкое густое основаніе съ запахомъ спермы, кипящее при 270°—272°, жадно притягивающее на воздухѣ угольную кислоту. Изслѣдованіе этого основанія пока еще не могло быть закончено вслѣдствіе незначительности получающагося количества его, а также потому, что до сихъ поръ мнѣ не удалось найти для него хорошо кристаллизующихся солей, но температура кипѣнія его, высокій удѣльный вѣсъ и запахъ спермы говорятъ въ пользу того, что и здѣсь, какъ для γ-бензилпиперидина [1]), содержится продуктъ неполнаго возстановленія α-бензилпиридина.

γ-Бензилпиперидинъ $C_6H_5CH_2C_5H_{10}N$. Выдѣленный подобно α-бензилпиперидину изъ пикриновой соли, γ-бензилпиперидинъ представляетъ жидкость со слабымъ запахомъ пиперидина, кипящую при 279°. На воздухѣ онъ жадно притягиваетъ угольную кислоту, давая кристаллическую углекислую соль. Въ водѣ основаніе нерастворимо, со спиртомъ и эфиромъ смѣшивается. При охлажденіи снѣгомъ, или, лучше, охладительной смѣсью, γ-бензилпиперидинъ застываетъ сполна въ бѣлую кристаллическую массу, которая, нагрѣваясь, плавится между +6—7°.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса основанія дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ воды при 0°—1,6106 гр., вѣсъ основанія при 20°—1,6050 гр., откуда

$$d^{20°}_{0°} = 0{,}9972.$$

Анализъ вещества подтвердилъ составъ бензилпиперидина.

---

[1]) См. ниже.

I. Взято 0,1557 гр. Получено 0,1321 гр. H_2O и 0,4694 гр. CO_2.
II. Взято 0,1960 гр. Получено 16,1 к. с. N при 16°. Давленіе 750 мм.

	C	H	N
Найдено	82,22	9,52	8,19
Вычислено для $C_{12}H_{17}N$	82,29	9,71	8,00

Хлористоводородная соль γ-бензилпиперидина $C_{12}H_{17}NHCl$ при испареніи воднаго раствора довольно трудно кристаллизуется. Въ кристаллическомъ видѣ она легко получается подобно соли α-бензилпиперидина, т. е. растворъ γ-бензилпиперидина въ соляной кислотѣ сгущался выпариваніемъ; остатокъ послѣ выпариванія растворялся въ спиртѣ и осаждался эфиромъ. При этомъ выпадаетъ хлористоводородная соль въ видѣ бѣлыхъ чешуекъ, плавящихся при 172°—173°. Въ соли было опредѣлено количество хлора.

Взято 0,2101 гр. Получено 0,1418 гр. AgCl

Найдено Cl	16,69%
Требуется для $C_{12}H_{17}N.HCl$	16,75%.

Хлороплатинатъ $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$ получается осажденіемъ раствора γ-бензилпиперидина въ соляной кислотѣ воднымъ растворомъ хлорной платины въ видѣ мелкихъ кристалликовъ. При медленной перекристаллизовкѣ изъ горячей воды онъ образуетъ нѣжныя, блестящія, большія пластинки, плавящіяся при 197°.

Составъ хлороплатината нормаленъ, какъ показываетъ опредѣленіе платины.

Взято 0,1263 гр. Получено 0,322 гр. Pt

Найдено Pt	25,49%
Требуется для указаннаго состава	25,63%.

Хлоровауратъ γ-бензилпиперидина $C_{12}H_{17}N.HCl.AuCl_3$ получается осажденіемъ холоднаго раствора основанія въ соляной кислотѣ хлорнымъ золотомъ, подобно хлораурату α-пиперидина, въ видѣ масла, скоро закристаллизовывающагося въ золотистыя пленочки, подъ микроскопомъ не имѣющія вида правильныхъ кристалловъ. Въ холодной водѣ хлороауратъ мало растворимъ. При медленной кристаллизаціи изъ горячей воды онъ можетъ быть полученъ въ видѣ кристалловъ, имѣющихъ форму пластиночекъ. Хлорауратъ плавится между 145°—146° и имѣетъ нормальный составъ, какъ показываетъ опредѣленіе въ немъ золота.

Взято 0,1566 гр. Получено 0,0604 гр. Au.

Найдено Au	37,94%
Требуется для указаннаго состава	38,29%

Пикриновая соль γ-бензилпиперидина $C_{12}H_{17}NC_6H_2(NO_2)_3OH$ получается смѣшеніемъ эквивалентныхъ количествъ пикриновой ки-

слоты и основанія въ спиртовомъ растворѣ. Она не очень легко растворима въ холодномъ спиртѣ, хорошо растворима въ горячемъ. При перекристаллизовкѣ изъ спирта выдѣляется въ видѣ нѣжныхъ чешуекъ или иголочекъ. Въ холодной водѣ соль довольно трудно растворима, въ горячей довольно хорошо. При перекристаллизовкѣ медленнымъ охлажденіемъ горячаго воднаго раствора чистой пикриновой соли она можетъ быть получена въ видѣ блестящихъ тонкихъ призмъ длиною до 1 сантиметра. Соль плавится при 184°. Составъ ея нормаленъ, какъ показываетъ опредѣленіе въ ней азота.

Взято 0,1240 гр. Получено 14,9 куб. с. N при $18^1/_2$°. Давленіе 755 мм. при $18^1/_2$°.

Найдено N	13,94%
Требуется для указаннаго выше состава	13,86%.

γ-Бензилтетрагидропиридинъ (γ-бензилпиперидеинъ), $C_6H_5CH_2C_5H_8N$.

Маточный растворъ послѣ осажденія пикриновой соли γ-бензилпиперидина при стояніи въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой выдѣлилъ кристаллы пикриновой соли, совершенно непохожіе на описанную выше пикриновую соль γ-бензилпиперидина. Именно, кристаллы эти имѣли видъ короткихъ толстыхъ призмъ и послѣ перекристаллизовки изъ горячаго спирта плавились при 129°—131°.

Такъ какъ въ литературѣ совершенно не имѣется указаній относительно образованія промежуточныхъ продуктовъ при возстановленіи по способу Вышнеградскаго-Ладенбурга какъ самаго пиридина, такъ и его гомологовъ или производныхъ, то сначала я предположилъ, что здѣсь имѣется стереоизомеръ γ-бензилпиперидина [1]), однако анализъ и свойства этого соединенія съ несомнѣнностью показали, что выдѣленное изъ пикриновой соли основаніе пред-

[1]) Возможность существованія стереоизомеровъ для однозамѣщенныхъ при углеродѣ пиперидиновъ, изомерія которыхъ объяснялось бы стереохиміей атома азота, указана была впервые Ладенбургомъ, который полагалъ, что открылъ въ двухъ случаяхъ этого рода стереозомерію. См. статьи объ «изоконіинѣ» и «изопипеколинѣ» (Berl. Ber. 26, 854; 27, 853 и 859; 29, 422 и 2706 и 34. 3416. а также Simon. Bullet de la soc. ch. [3]. 9. 949). Однако послѣ работъ Марквальда (Berl. Ber. 29, 43 и 1293) и Вольфенштейна (Berl. Ber. 27. 2615; 29. 1956) существованіе этихъ изомеровъ сдѣлалось въ высшей степени сомнительнымъ. Въ прошломъ году появилось новое указаніе на возможность подобной изомеріи еще въ одномъ случаѣ (E. Groschuff, Berl. Ber. 34. 2974), но и въ этомъ случаѣ несомнѣнныхъ доказательствъ, что изомерія должна быть объяснена подобнымъ образомъ, не дано, и вопросъ о возможности существованія этого рода стереоизомеріи слѣдуетъ считать еще открытымъ.

ставляетъ продуктъ неполнаго возстановленія γ-бензилпиридина, а именно, одинъ изъ трехъ теоретически возможныхъ изомеровъ γ-бензилтетрагидропиридиновъ (γ-бензилпиперидеиновъ).

Выдѣленное изъ пикриновой соли основаніе представляетъ довольно густую жидкость съ запахомъ спермы, при перегонкѣ переходящую между 280°—282°. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ воды при 0°	0,6126 гр.
Вѣсъ основанія при 20°	0,6233 гр.; откуда

$$d^{20^\circ}_{0^\circ} = 1,018$$

Сожженіе вещества дало слѣдующіе результаты:

Взято 0,1008 гр. Получено 0,0809 гр. H_2O и 0,3060 гр. CO_2.

	H	C
Найдено	8,92%	83,45%
Требуется для $C_{12}H_{15}N$	8,67%	83,24%
» » $C_{12}H_{17}N$	9,71%	82,29%

Такимъ образомъ, какъ результаты анализа, такъ и его свойства: высокій удѣльный вѣсъ, температура кипѣнія и запахъ не оставляютъ сомнѣнія, что здѣсь, дѣйствительно, имѣется продуктъ неполной гидрогенизаціи γ-бензилпиридина.

Пикриновая соль γ-бензилпиперидеина $C_{12}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Полученіе этой соли описано выше. Она очень хорошо растворима въ горячемъ спиртѣ и довольно значительно растворяется также въ холодномъ. Опредѣленіе азота дало результаты, согласные съ указанной формулой.

Взято 0,1154 гр. Получено 14,7 к. с. N при 21° и 728 мм.

Найдено азота	13,89%
Требуется по формулѣ	13,96%.

Хлороплатинатъ γ-бензилпиперидеина получается осажденіемъ раствора основанія въ соляной кислотѣ хлорной платиной въ видѣ желтаго кристаллическаго порошка, при перекристаллизовкѣ изъ горячей воды представляетъ желтые кристаллы, плавящіеся при 193°—195°. Опредѣленіе въ нихъ платины дало слѣдующіе результаты:

Взято 0,1012 гр. Получено 0,0259 гр. Pt.

Найдено Pt	25,59%
Требуется для $(C_{12}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	25,77%.

Изслѣдованіе бензилпиперидиновъ и ихъ производныхъ продолжается, главнымъ образомъ, съ цѣлью уясненія стереохиміи этихъ соединеній.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

9-го мая 1902 г.

Предсѣдательствуетъ Д. П. Коноваловъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель докладываетъ, что отъ Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Новороссійскомъ университетѣ поступило приглашеніе принять участіе въ сборѣ пожертвованій на студенческую стипендію при естественномъ отдѣленіи Физико-Математическаго факультета Новороссійскаго университета въ память бывшаго президента означеннаго Общества Александра Онуфріевича Ковалевскаго. Подписной листъ будетъ храниться у библіотекаря Отдѣленія Химіи, который принимаетъ и пожертвованія.

Дѣлопроизводитель читаетъ извѣщеніе Распорядительнаго Комитета Съѣзда Натуралистовъ и Врачей Сѣвера въ Гельсингфорсѣ; по постановленію Совѣта, оно отпечатано при этомъ протоколѣ. Вмѣстѣ съ тѣмъ Совѣтъ предлагаетъ Отдѣленію просить вице-предсѣдателя Н. А. Меншуткина, который выразилъ намѣреніе быть на Съѣздѣ, привѣтствовать членовъ химической секціи Съѣзда отъ имени Отдѣленія Химіи Р. Ф. Х. О. Отдѣленіемъ постановлено принять предложеніе Совѣта и благодарить Н. А. Меншуткина за готовность исполнить эту просьбу Отдѣленія.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію Химіи К. В. Марковъ и С. Ф. Жемчужный, предложенные въ засѣданіи 4 апрѣля 1902 года.

Предлагается въ члены Отдѣленія Михаилъ Михаиловичъ Костевичъ, поручикъ артиллеріи; предлагаютъ А. В. Истоминъ, В. Е. Тищенко и С. А. Толкачевъ.

Въ библіотеку Отдѣленія за апрѣль мѣсяцъ поступили слѣдующія книги:

Байздренко. О нафтенахъ (докладъ Бакинскому Отдѣленію Импер. Русск. Техн. Общ.) 1901 г.

Горбовъ, А. Законъ фазъ. Москва 1902 г.

Лебединцевъ, А. О соотношеніи удѣльнаго вѣса, солености и хлора въ морской водѣ и о способахъ ихъ опредѣленія. С.-Петербургъ 1902 г.

Отчетъ Общества для содѣйствія улучшенію и развитію мануфактурной промышленности за 1901 г. Москва 1902 г.

Galitzin, B. Ueber die Festigkeit des Glases. St. Petersburg 1902·

Galitzin, B. Ueber Seismometrische Beobachtungen. St. Petersburg 1902.

Böttger, W. Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen. Leipzig. 1902.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія.

1) А. В. Сапожниковъ отъ имени своего и слушателя Михайловской Артиллерійской Академіи поручика Рдултовскаго сдѣлалъ сообщеніе о сплавахъ нафталина съ пикриновой кислотой и тринитрокрезоломъ. Былъ произведенъ рядъ опытовъ опредѣленія температуръ плавленія смѣсей этихъ соединеній попарно въ различной пропорціи; графическое выраженіе зависимости температуръ плавленія отъ состава смѣсей дало двѣ совершенно одинаковаго типа діаграммы съ максимумами въ точкахъ, соотвѣтствующихъ строго частичному отношенію сплавляемыхъ тѣлъ, а именно— $C_6H_2(NO_2)_3OH.\ C_{10}H_8$ и $C_6H\,(NO_2)_3 <^{CH_3}_{OH} C_{10}H_8$. Температуры плавленія этихъ смѣсей совершенно совпадаютъ съ таковыми для пикрата и крезолата нафталина, полученныхъ путемъ кристаллизаціи смѣсей исходныхъ веществъ изъ спиртовыхъ растворовъ.

2) А. В. Сапожниковъ отъ имени своего и слушателя Михайловской Артиллерійской Академіи Межинскаго сдѣлалъ сообщеніе о сплавахъ пикриновой кислоты съ нитронафталиномъ. Работа совершенно сходна съ предыдущей; но діаграмма температуръ плавленія получилась безъ максимума, хотя и состоящая изъ трехъ отдѣльныхъ вѣтвей, какъ это должно быть по правилу фазъ, въ случаѣ образованія изъ компонентовъ опредѣленнаго химическаго соединенія, мало стойкаго при плавленіи.

3) А. В. Сапожниковъ отъ имени своего и поручика Рдултовскаго сдѣлалъ сообщеніе о рядѣ опытовъ нитраціи хлопка въ небольшихъ навѣскахъ азотной и сѣрной кислотъ въ очень короткіе промежутки времени отъ 5 минутъ до 5 секундъ. Для времени около 1—2 минутъ нитрація успѣваетъ пройти въ значительной мѣрѣ съ образованіемъ продукта, содержащаго 80—90% азота по сравненію съ высшей, получаемой на этой кислотной смѣси, нитроклѣтчаткой.

При нитраціи $^1/_2$ мин. и менѣе получается нитроклѣтчатка значительно недонитрованная.

4) Н. С. Курнаковъ сообщаетъ отъ имени своего и Н. И. Подкопаева о химическомъ составѣ асболита (кобальтовой руды) изъ Новой Каледоніи и Нижняго Тагила.

Полная коллекція этихъ рудъ была выставлена на Парижской всемірной выставкѣ 1900 г. въ павильонѣ Новой Каледоніи. Мѣсторожденія ихъ образованы включеніями минерала асболита (землистаго кобальта) въ глинахъ, которыя являются продуктами измѣненія на мѣстѣ залеганія полевошпатовыхъ породъ, встрѣчающихся въ извѣстныхъ змѣевиковыхъ образованіяхъ Новой Каледоніи. Эта область уже давно была извѣстна своими богатыми мѣсторожденіями никкелевыхъ, хромовыхъ, марганцовыхъ и желѣзныхъ рудъ. По внѣшнему виду кобальтовыя руды очень похожи на натечныя, почковидныя формы бурыхъ желѣзняковъ. Для сужденія о природѣ кобальтоваго минерала были тщательно отобраны подъ лупой наиболѣе чистыя однородныя части натечныхъ скорлуповатыхъ образованій изъ рудника «Thia-Louise». При анализѣ получено:

MnO	49,93%	MnO_2—61,02%
Активнаго кислорода	11,09	
CoO	8,33	
NiO	2,82	
H_2O	11,51	
SiO_2	1,79	
Fe_2O_3	4,39	
Al_2O_3	6,28	
CaO	0,32	
MgO	0,24	
CuO	0,17	

Опредѣленное анализомъ количество активнаго кислорода отвѣчаетъ перекиси марганца. Въ неотобраной кусковой рудѣ изъ Тіа-Луизъ найдено меньшее содержаніе марганца (MnO—16,57%) и кобальта (CoO—4,05%), при увеличенныхъ количествахъ кремнезема (2,80%), окиси желѣза (41,20%) и глинозема (12,52%). На основаніи этого слѣдуетъ принять CoO,NiO,MnO_2 и H_2O главными составными частями минерала (содержаніе ихъ въ отобранномъ веществѣ = 83,68%). Составъ ново-каледонскаго асболита (асболана, землистаго кобальта) можетъ быть выраженъ формулой:

$$nMnO_2 + (Co,Ni)O + mH_2O,$$

въ которой $n = 46{,}66$ и $m = 3{,}6$. При вычисленіи сдѣланы поправки на содержаніе воды въ буромъ желѣзнякѣ ($2Fe_2O_3.3H_2O$) и гиббситѣ ($Al_2O_3.3H_2O$), какъ вѣроятныхъ примѣсяхъ минерала, которыя было невозможно удалить механическимъ отбираніемъ. Количество кобальтовыхъ рудъ, добываемыхъ въ Новой Каледоніи, постепенно возрастаетъ и въ послѣднее время равнялось 180000 пудовъ въ годъ.

Весьма близкимъ по химическому составу къ ново-каледонской кобальтовой рудѣ является минералъ, встрѣчающійся въ видѣ скорлуповатыхъ натечныхъ массъ чернаго цвѣта на магнитномъ желѣзнякѣ горы Высокой на Уралѣ (Нижній Тагилъ).

Анализъ образца, находящагося въ музеѣ Горнаго Института (доставленъ П. В. Гладкихъ), далъ слѣдующіе результаты:

MnO	34,91%	$MnO : O = 1 : 0{,}963$.
Активнаго кислорода	7,58.	
CoO	4,33	
NiO	0,61	
H_2O	12,51	
SiO_2	4,00	
Fe_2O_3	24,80	
Al_2O_3	8,85	
CaO	0,65	
MgO	0,37	
CuO	3.11	

Отношеніе $MnO_2 : (Co,Ni)O$ равняется 7,51 : 1. Рабдіонитъ изъ Мѣдно-рудянскаго рудника въ Нижнемъ Тагилѣ, описанный Кобеллемъ, содержитъ смѣсь окиси и закиси марганца (Mn_2O_3—13,0% и MnO—7,6%).

На основаніи вышеприведенныхъ анализовъ можно считать ново-каледонскій и уральскій асболиты гидратными соединеніями кобальтовыхъ солей отъ перекиси марганца, какъ кислоты.

5) Н. С. Курнаковъ сообщаетъ отъ имени своего и П. П. Веймарна о зеленыхъ гидратныхъ формахъ роданистаго марганца отъ закиси. Ранѣе [1]) было установлено, что процессъ присоединенія воды къ галоиднымъ солямъ нѣкоторыхъ тяжелыхъ металловъ сопровождается т. наз. «повышеніемъ» окраски, т. е. перемѣщеніемъ соотвѣтствующихъ цвѣтовыхъ оттѣнковъ хромофорной группы къ

---

[1]) Ср. Н. Курнаковъ, Ж. Р. Х. О. 29, 708 (*1897*).

фіолетовому концу спектра. Съ особенной рѣзкостью указанныя отношенія выступаютъ при измѣненіяхъ окраски гидратовъ галоидныхъ солей кобальта, никкеля, мѣди а также для роданистаго марганца отъ закиси.

Послѣдняя соль приготовлялась смѣшеніемъ эквивалентныхъ количествъ роданистаго барія и сѣрнокислаго марганца. Въ разбавленномъ состояніи растворъ $Mn(CNS)_2$ имѣетъ обычную для закисныхъ солей марганца слабо розовую окраску, но выдѣлить изъ него высшій розовый гидратъ пока не удалось. При сгущеніи раствора получается густая, сиропообразная жидкость зеленаго цвѣта, изъ которой можетъ быть выкристаллизованъ рядъ низшихъ гидратныхъ формъ общей формулы

$$Mn(CNS)_2 . nH_2O, \text{ гдѣ } n = 2,3,4.$$

При обыкновенной температурѣ наиболѣе устойчивой (наименѣе растворимой) является четырехводная соль — $Mn(CNS)_2 . 4H_2O$, выдѣляющаяся въ большихъ красталлахъ свѣтлозеленаго цвѣта. При 43° она плавится въ своей кристаллизаціонной водѣ съ выдѣленіемъ желтаго безводнаго $Mn(CNS)_2$. Растворъ, насыщенный относительно $Mn(CNS)_2.4H_2O$, при 18°, содержитъ на 100 вѣсов. частей воды 147,0 частей $Mn(CNS)_2$.

Трехводный и двухводный гидраты кристаллизуются изъ пересыщенныхъ растворовъ; вслѣдствіе густоты и вязкости послѣднихъ, пересыщенное состояніе можетъ сохраняться въ теченіе нѣсколькихъ недѣль. $Mn(CNS)_2 . 3H_2O$ представляетъ желтоватозеленыя ромбическія таблицы, по своей формѣ напоминающія описанный ранѣе трехводный гидратъ роданистаго кобальта [1]). При сохраненіи, кристаллы этого вещества становятся мутными, что зависитъ, по всей вѣроятности, отъ ихъ постепеннаго вывѣтриванія. $Mn(CNS)_2.2H_2O$ полученъ въ видѣ прекрасно образованныхъ шестиугольныхъ таблицъ гексагональной системы, замѣчательныхъ своимъ рѣзко выраженнымъ дихроизмомъ. По направленію главной (шестерной) оси кристаллы имѣютъ густой желтоватозеленый цвѣтъ, въ перпендикулярномъ направленіи — они кажутся синими. При высушиваніи (при 100°) всѣ названныя вещества теряютъ воду и даютъ безводный роданистый марганецъ желтаго цвѣта. Изъ этого слѣдуетъ, что при образованіи гидратныхъ формъ роданистаго марганца можетъ быть наблюдаема таже послѣдовательность въ измѣ-

---

[1]) Н. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О. 33, 354 *(1900)*.

неніи цвѣтовыхъ оттѣнковъ (повышеніе цвѣта), которая характеризуетъ процессы гидратаціи галоидныхъ солей кобальта, никкеля и др. металловъ.

6) Н. С. Курнаковъ сообщаетъ отъ своего имени и Н. И. Степанова о сплавахъ магнія съ оловомъ и свинцомъ. Подобно щелочнымъ металламъ, элементы щелочныхъ земель должны обладать сильно развитой способностью вступать въ химическое взаимодѣйствіе съ другими металлами. Но для щелочно-земельныхъ элементовъ составъ и свойства подобныхъ сочетаній до сихъ поръ оставались еще очень мало изученными.

Изслѣдованіе сплавовъ магнія съ свинцомъ и оловомъ указываетъ съ ясностью на существованіе соединеній общаго типа:

$$Mg_2R, \text{ гдѣ } R = Pb, Sn.$$

Кристаллическое тѣло состава Mg_2Pb на воздухѣ довольно быстро распадается въ порошокъ, вслѣдствіе реакціи съ влажностью; для системъ съ болѣе значительными содержаніями свинца или магнія, такая склонность къ распаденію выражена менѣе рѣзко.

Сплавы магнія съ оловомъ болѣе постоянны и даютъ очень хорошіе препараты для микрографическаго изученія. При 68,0% Mg (по вѣсу) въ шлифахъ наблюдается характерная эвтектика (т. пл. системы = =556,0°), состоящая изъ смѣси металлическаго магнія съ веществомъ Mg_2Sn. Количество ромбоидальныхъ кристалловъ послѣдняго тѣла непрерывно возрастаетъ, по мѣрѣ того, какъ сплавъ приближается къ составу, опредѣляемому отношеніемъ атомовъ Mg : Sn = 2 : 1 (71,1% Sn и 28,9% Mg по вѣсу). Послѣднему составу отвѣчаетъ значительная хрупкость и однородное строеніе препаратовъ. Соединеніе Mg_2Sn плавится при 784°, т. е. выше магнія (т. пл. 635°), какъ наиболѣе трудноплавкаго компонента двойной системы. Такое же отношеніе, какъ извѣстно, свойственно щелочнымъ элементамъ (K, Na) въ ихъ сочетаніяхъ съ Sn, Pb, Hg и др. тяжелыми металлами.

Вещества Mg_2Pb и Mg_2Sn являются производными типа водородистыхъ соединеній PbH_4 и SnH_4, возможныхъ для свинца и олова, какъ элементовъ IV группы періодической системы. Ближайшими ихъ аналогами будутъ кремнистые металлы общей формулы SiM_2 (M = Mg, Fe, Ni, Co, Mn).

7) В. Я. Курбатовъ сообщаетъ результаты изслѣдованія скрытой теплоты и теплоемкости анилина. Изслѣдованіе было предпринято для выясненія разногласій прежнихъ наблюдателей. Тепло-

емкость была опредѣлена: 1) по методу флакона. Въ платиновомъ сосудѣ помѣщался термометръ и мѣшалочка, такъ что жидкость перемѣшивалась до и послѣ переноса. Поправка на охлажденіе — по способу, описанному въ предыдущей работѣ автора. Флаконъ нагрѣвался парами анилина и другихъ жидкостей. Результаты: средняя теплоемкость отъ 78° до 18° $c = 0,5030$ (0,5020 Шиффъ); — отъ 137,7° до 20° $c = 0,5232$ (0,5231 Шиффъ); та же величина отъ 158,8° до 20° $c = 0,5186$ указываетъ на существованіе минимума теплоемкости около 130°—150°;—отъ 171,5° до 20° $c=0,5254$; отъ 184° до 20° $c = 0,5292$. Минимумъ теплоемкости стоитъ вѣроятно въ связи съ ассоціацией молекулъ анилина при низкихъ температурахъ (Дютуа и Фредерикъ). 2) Методъ сгущающихся капель. Идея этого метода предложена Д. П. Коноваловымъ. Пары кипящей въ ретортѣ жидкости, проходя по длинному холодильнику, сгущаются и по трубочкѣ, закрытой стеклянной бусой, попадаютъ въ калориметръ. Температура падающихъ капель постоянна при достаточно длинномъ холодильникѣ и ниже температуры кипѣнія. Ее измѣряютъ особымъ опытомъ. Этимъ методомъ получена средняя теплоемкость отъ 179,6° до 20° 0,5245, среднее изъ четырехъ опытовъ.

Изслѣдованіе скрытой теплоты испаренія было произведено по значительно измѣненному методу перегонки въ калориметръ. Были приняты мѣры, чтобы перемѣшивалась жидкость въ пріемникѣ, помѣщенномъ въ калориметрѣ. Получено среднее изъ 6 опытовъ— величина полной скрытой теплоты испаренія при 20° и 760 мм. 196,8 съ отклоненіемъ до 0,35% въ отдѣльныхъ опытахъ и величина истинной теплоемкости 109,8 калорій, меньше числа Маршалля (113,9) и больше числа Лугинина (104 кал.). Константа Трутона 22,3 указываетъ на ничтожную ассоціацію въ жидкой фазѣ (тоже нашли Ги и Малле на основаніи критическихъ данныхъ). Изслѣдованы такъ же скрытыя теплоты испаренія при низкихъ давленіяхъ 655 мм. 178,8° 112,7 кал., 413 мм. 162,2° 114,3 кал.

Изслѣдованіе продолжается надъ другими высоко кипящими веществами.

8) Ю. С. Залькиндъ дѣлаетъ предварительное сообщеніе о двухъ работахъ, предпринятыхъ по предложенію А. Е. Фаворскаго въ лабораторіи Технологическаго института:

1) Отъ имени студ. А. Порай-Кошица о 2-4 пентадіолѣ. Гликоль этотъ былъ полученъ путемъ возстановленія 3% амальгамой

натрія при пропусканіи тока угольной кислоты и постоянномъ помѣшиваніи турбинкой гидрацетилацетона, который готовился по Клайзену [1]) уплотненіемъ ацеталдегида и ацетона въ присутствіи ціанистаго калія. Выходы достигали 65% теоріи; гликоль представляетъ собою густую безцвѣтную жидкость, не измѣняющуюся на воздухѣ даже при долгомъ стояніи, легко растворимую въ водѣ и въ органическихъ растворителяхъ. Т. кип. при 10 мм. 90°—92°, подъ обыкновеннымъ давленіемъ 197°. Уд. в. $d_0^0 = 0,96607$. Какъ гликоль, такъ и его уксусный эфиръ (т. к. 84° при 8 мм.) были проанализированы. Комбъ [2]) возстановлялъ ацетилацетонъ 1% амальгамой натрія и получилъ при этомъ жидкость съ т. к. въ 177°, которую онъ и принимаетъ за гликоль. Судя по низкой температурѣ кипѣнія, это былъ кетоспиртъ, т. е. продуктъ неполнаго возстановленія. Дѣйствительно, гидрацетилацетонъ кипитъ при 177°—178° и въ условіяхъ Комба возстановляется очень трудно; большая его часть получается неизмѣненной обратно.

2) Отъ своего имени. Клайзенъ [3]) уплотнялъ алдегидъ съ ацетономъ въ присутствіи ціанистаго калія. Эта реакція оказалась приложимой и къ другимъ кетонамъ и можетъ служить для синтеза β-кетоспиртовъ, которые при возстановленіи амальгамой натрія даютъ соотвѣствующіе гликоли. Пока изслѣдованы были метилэтилкетонъ и метилизопропилкетонъ. Съ первымъ реакція идетъ при —10°, причемъ получается до 45% теоріи кетоспирта съ т. к. 74°—75° при 16 мм., 186°—188° при обыкновенномъ (слегка разлагаясь при этомъ); $d_4^0 = 0,9779$. При возстановленіи 3% амальгамой натрія при пропусканіи тока угольной кислоты кетоспиртъ перешелъ въ гликоль (выходъ 65%), т. к. при 10 мм. 103°—105°, подъ обыкнов. давл. 211°—212°; $d_4^0=0,97618$. По составу гликоль и кетоспиртъ сходны съ продуктами, полученными Зелинскимъ и Цѣликовымъ [4]) при возстановленіи метилацетилацетона, но по удѣльному вѣсу значительно отъ нихъ разнятся; кромѣ того, кетоспиртъ кипитъ значительно ниже. Съ метилизопропилкетономъ реакція идетъ нѣсколько труднѣе, и уплотненіе приходится вести при 2°—5°. При этомъ получается кетоспиртъ (выходъ 32%) съ т. к. 70°—80° при 10 мм. давленія; $d_4^0 = 0,9786$; какъ и предыдущій, это нѣсколько вязкая безцвѣтная жидкость, легко растворимая въ

---

[1]) Lieb. Ann., 306, 324.

[2]) Annal. de Chim. et de Physique, *1887* г., 227.

[3]) Lieb. Ann., l. c.

[4]) Ж. Р. Х. О. 33, 649.

водѣ и въ органическихъ растворителяхъ. Возстановляется она довольно трудно, даже при большомъ избыткѣ амальгамы. При этомъ получается гликоль съ т. к. 114°—117° при 13 мм. Изслѣдованіе продолжается.

9) К. А. Красускій читаетъ слѣдующее сообщеніе отъ имени В. В. Марковникова. В. В. Марковниковъ сообщаетъ по поводу заявленія Н. Д. Зелинскаго предварительные результаты своихъ изслѣдованій по тому же вопросу объ изомеріи гептанафтиленовъ. Имъ найдено, что различно кипящіе нафтилены отвѣчаютъ различному вращенію, причемъ съ повышеніемъ температуры кипѣнія вращеніе уменьшается. Изомерія нафтиленовъ находится въ прямой связи съ найденной имъ изомеріей галоидныхъ производныхъ, нитропроизводныхъ и алкоголей гептанафтена. Въ извѣстныхъ, имъ изучавшихся гептанафтиленахъ находятся три структурныхъ изомера. Имъ полученъ, исходя изъ β-метилгексанола, почти не вращающій его изомеръ и не вращающій бромидъ.

10) Онъ же сообщаетъ отъ имени В. В. Марковникова: о бензолѣ грозненской нефти и ея химическомъ характерѣ. Количество бензола найдено въ 6 разъ большее, чѣмъ въ апшеронской нефти. Химическій составъ тотъ же, какъ и бакинской нефти, но относительныя количества полиметиленовыхъ углеводородовъ другія.

11) А. И. Горбовъ сообщаетъ отъ имени Н. Д. Зелинскаго о метил(1)циклопентанкарбоновой(3) кислотѣ, $C_7H_{12}O_2$. Кислота эта легко и въ хорошихъ выходахъ синтезируется, подобно описаннымъ уже мною полиметиленовымъ циклическимъ кислотамъ, реакціей угольнаго ангидрида на эфирный растворъ магнійметил(1)циклопентиліодида(3). Комплексныя магнійорганическія соединенія выпадаютъ тяжелымъ маслянистымъ слоемъ, который по разложеніи водою даетъ магніеву соль метил(1)циклопентанкарбоновой кислоты. Въ свободномъ видѣ кислота представляетъ безцвѣтную жидкость съ характернымъ запахомъ жирныхъ кислотъ, перегоняется при 115°—116° при 15 мм.; удѣльный вѣсъ ея — $d^{22°}_{4°} = 1{,}006$ — значительно меньше, какъ показалъ опытъ, удѣльнаго вѣса ея изомера, синтетической гексагидробензойной кислоты, для которой было найдено $d^{22°}_{4°} = 1{,}0344$.

Желая перейти къ полиметиленовымъ кислотамъ болѣе сложнаго состава, я вводилъ въ реакцію съ магніемъ и пиненіодгидратъ.

Чистый магній легко реагируетъ съ пиненіодгидратомъ, безъ всякихъ посторонних примѣсей, и соединеніе при этомъ получающееся выдѣляется въ кристаллическомъ состояніи (игольчатые кристаллы). Но соединеніе это, къ сожалѣнію, трудно реагируетъ съ угольной кислотой. Тѣмъ не менѣе однако удается выдѣлить въ незначительномъ количествѣ органическую кислоту, которая изъ щелочного раствора, при подкисленіи, выпадаетъ въ маслянистомъ видѣ, но скоро затвердѣваетъ въ ясно кристаллическую массу. Главнымъ продуктомъ при дѣйствіи воды на комплексныя соединенія магнія съ пиненіодгидратомъ и съ угольной кислотой являются углеводороды съ температурой кипѣнія пинена и гораздо выше кипящіе—уплотненные. Какъ кислота, такъ и углеводороды, получающіеся этой реакціей, изслѣдуются въ настоящее время мною совмѣстно со студентомъ Д. Александровымъ.

Мои наблюденія находятся въ противорѣчіи съ наблюденіями Коновалова[1]), который недавно сообщилъ, что магній съ іодгидратомъ пинена совершенно не реагируетъ. Замѣчу при этомъ, что и іодистый ментилъ легко вступаетъ въ реакцію съ магніемъ и эфиромъ.

В. Е. Тищенко сообщаетъ:

12) Отъ имени покойнаго И. И. Канонникова—объ истинной плотности химическихъ соединеній и ея отношеніи къ ихъ составу и строенію. Глава VI. Галоидосодержащія вещества. Глава VII. Сѣрнистыя соединенія.

13) Отъ имени К. В. Харичкова—элементарный составъ нефтей русскаго происхожденія и основаніе для ихъ классификаціи.

Элементарный составъ нефти, въ противоположность твердымъ видамъ горючаго ископаемаго, не можетъ служить характернымъ признакомъ для классификаціи ея, но содержаніе параффина имѣетъ рѣшающее значеніе для подраздѣленія нефти на два класса: параффиновую и безпараффиновую. Изъ русскихъ нефтей анализированы докладчикомъ: грозненская, закаспійскихъ мѣсторожденій и нѣкоторыхъ мѣстностей восточнаго Кавказа. Въ частности два подкласса нефти—смолистая и маслообразная, которыя можно принимать и за отдѣльные классы—могутъ быть характеризованы качественной реакціей сѣрной кислоты, сильно обезцвѣчивающей первую (такъ наз. кавказитъ). Кромѣ углеводородныхъ нефтей существуютъ еще два

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 31 (1902).

замѣчательныхъ класса, «сѣрнистая» или лимская нефть, состоящая изъ тіоэфировъ и «азотистая» калифорнская, обозначаемыя спеціальными минералогическими терминами «маберитъ» и «вертураитъ».

14) Отъ его же имени — неудобство современныхъ газоаналитическихъ методовъ.

15) Отъ имени Н. М. Кижнера — объ аминѣ изъ триметиленкарбоновой кислоты. Триметиленкарбоновая кислота въ большихъ количествахъ была получена изъ нитрила триметиленкарбоновой кислоты $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CHCN$. Подробности будутъ указаны въ статьѣ. Амидъ триметиленкарбоновой кислоты, какъ и раньше [1]), готовился изъ хлорангидрида, который получается съ очень хорошими выходами дѣйствіемъ трехлористаго фосфора на триментиленкарбоновую кислоту. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CHCOCl$ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 119°; $d_0^0 = 1,1751$; $d_0^{20} = 1,1518$. Амидъ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH—CONH_2$ можно получать прямо изъ нитрила по способу Радзишевскаго [2]), т. е. дѣйствіемъ перекиси водорода въ присутствіи щелочи на нитрилъ. Реакція хорошо идетъ съ 30%-й перекисью водорода.

Лучшіе выходы амина получаются при обработкѣ амида по методу Гофмана. Подробности будутъ указаны въ статьѣ.

Безводный аминъ $C_3H_5NH_2$ былъ полученъ разложеніемъ сухой соли 50% растворомъ ѣдкаго кали и пропусканіемъ паровъ амина черезъ трубку съ безводнымъ ѣдкимъ кали. Затѣмъ аминъ сушился безводной окисью барія. Аминъ кипитъ 49,5°—50° при 760 мм. $d_0^0 = 0,8343$; $d_0^{20} = 0,8131$. $CO<\begin{matrix} NHC_3H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$ плавится при 156°; аналогичное соединеніе аллиламина плавится при 96°—97°.

Изслѣдовано было дѣйствіе азотистой кислоты на аминъ. Реакція между HCl-ной солью амина и $NaNO_2$ идетъ энергично. Непредѣльный углеводородъ получается въ самомъ незначительномъ количествѣ. Продуктъ реакціи — аллиловый алкоголь.

Такъ какъ изслѣдованный аминъ, несомнѣнно, рѣзко отличается отъ аллиламина $CH_2 = CHCH_2NH_2$, то, ясно, что при дѣйствіи

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **33**, 377.

[2]) Berl. Ber. **18**, 355.

азотистой кислоты происходитъ изомеризація, все равно, принадлежитъ-ли аминъ къ циклическому или жирному ряду. Однако, если бы аминъ имѣлъ строеніе 1) $CH_3—CNH_2 = CH_2$ или 2) $CH_3CH = CHNH_2$, то при дѣйствіи азотистой кислоты болѣе вѣроятнымъ было бы образованіе ацетона въ первомъ и акролеина во второмъ случаѣ. Все это, повидимому, говоритъ за то, что аминъ $C_3H_5NH_2$ представляетъ аминоциклопропанъ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CHNH_2$. Изслѣдованіе продолжается.

16) Отъ имени Д. Алексѣева — реакціи натрій-амида съ органическими галоидными производными. Изучая дѣйствіе $NaNH_2$ на хлорангидриды кислоты, я пришелъ въ выводамъ, совершенно несогласнымъ съ изслѣдованіями А. Титерлея (Soc. **71**); послѣдній утверждаетъ, что при реакціи $NaNH_2$ съ органическими галоидопроизводными никогда не происходитъ замѣщенія галоида группой NH_2, а наступаетъ разложеніе даже до обугливанія соединеній. Умѣряя очень сильную реакцію употребленіемъ хлорангидридовъ въ индифферентныхъ растворителяхъ, мнѣ удалось получить амиды кислотъ уксусной, изовалеріановой, бензойной и бензолсульфоновой, причемъ $^0/_0$ выходъ амидовъ колебался въ зависимости отъ условій реакціи, какъ видно ниже.

$NaNH_2$ получался прокаливаніемъ въ желѣзной трубкѣ натрія въ струѣ сухого амміака до прекращенія выдѣленія водорода, въ видѣ зеленой жидкости, застывавшей въ снѣжнобѣлую массу. Къ измельченному подъ бензоломъ, ксилоломъ или абс. эфиромъ $NaNH_2$ прибавлялся маленькими порціями бензольный или ксилольный растворъ теоретическаго количества хлорангидрида. Реакція весьма сильная. Амиды извлекались эфиромъ. Но $^0/_0$ выходъ амидовъ, получаемыхъ такимъ образомъ, не великъ, напр. для бензамида $50^0/_0$, а для изовалерамида — $20^0/_0$. Это объясняется тѣмъ, что $NaNH_2$ дѣйствуетъ на первыя партіи образовавшагося амида и (согласно Титерлею) даетъ Na—замѣщенные амиды:

$$NaNH_2 + RCOCl = NaCl + RCONH_2 \text{ и}$$
$$RCONH_2 + NaNH_2 = NH_3 + RCONHNa.$$

Дѣйствительно наблюдается выдѣленіе NH_3. Если же наоборотъ прибавлять $NaNH_2$ къ бенз. раствору хлорангидрида, то выдѣленія NH_3, разумѣется, не происходитъ и выходъ амида значительно повышается: для изовалерамида—$87^0/_0$. Никакихъ слѣдовъ обуглива-

нія не происходитъ; реакція, очень сильная, проходитъ совершенно гладко.

Реакція $NaNH_2$ съ ангидридами значительно хуже. Нужно брать очень концентрированные ксилольные растворы ангидридовъ и примѣнять сильное нагрѣваніе, чтобы вызвать реакцію: $R\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O +$

$+ NaNH_2 = R\langle\begin{matrix}COONa\\CONH_2\end{matrix}$. Во время перевода Na—соли въ кислоту, происходитъ частичное обмыливаніе амидо-группы и амиды получаются въ смѣси съ двуосновными кислотами. Изслѣдовались ангидриды янтарный и фталевый. Первый реагируетъ (въ ксилольномъ растворѣ) съ большимъ трудомъ.

Дѣйствіемъ $NaNH_2$ на хлороугольные эфиры мнѣ удалось получить уретаны. Реакція чрезвычайно сильная, требующая охлажденія. Уретаны получаются сразу очень чистыми. Были взяты этиловый и изоамиловый эфиры въ бензольномъ растворѣ. Амилуретанъ получился съ т. к. 67° (у Бейльштейна 60°).

$$Cl.CO.OR + NaNH_2 = NaCl + NH_2CO.OR$$

Изъ іодгидриновъ спиртовъ я изслѣдовалъ пока только іодистый изоамилъ. $NaNH_2$ дѣйствуетъ на него лишь при температурѣ его кипѣнія (148°) и то крайне медленно. При нагрѣваніи $NaNH_2$ съ $C_5H_{11}J$ въ запаянной трубкѣ до 152° образовались всѣ 3 амина, причемъ третичный въ наибольшемъ количествѣ. Изслѣдованіе продолжается.

17) Отъ имени А. А. Солонины—окисленіе нитрозоаминовъ въ нитроамины. Автору удалось произвести окисленіе нитрозодиметиламина въ нитроаминъ—первый случай прямаго окисленія жирныхъ нитрозоаминовъ. Испробовавъ нѣсколько окислителей, авторъ остановился на дѣйствіи смѣси воднаго раствора надсѣрнокислаго калія съ мѣломъ (20 гр. нитрозоамина, 150 гр. KSO_4, 100 гр. $CaCO_3$ и 1 л. воды) при нагрѣваніи на водяной банѣ. Окисленіе идетъ по уравненію

$$2KSO_4 + H_2O = H_2SO_4 + K_2SO_4 + O$$
$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle NNO + O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle NNO_2$$

Т. п. получаемаго вещества 57°—58°. Изслѣдованіе продолжается.

18) Отъ имени А. Л. Гуревича — конденсація третичнаго хлористаго бутила съ резорсиномъ подъ вліяніемъ хлорнаго желѣза въ атмосферѣ углекислоты и кислорода при постоянномъ токѣ газа. При взаимодѣйствіи резорсина съ третичнымъ хлористымъ бутиломъ въ присутствіи хлорнаго желѣза авторомъ полученъ: 1) въ атмосферѣ углекислоты — дибутилрезорсинъ $C_6H_2(OH)_2(C_4H_9)_2$ въ видѣ блестящихъ пластинчатыхъ кристалловъ, т. п. 119°,5; его діацетильное производное — мелкіе бѣлые кристаллы, т. п. 135°; 2) въ атмосферѣ кислорода получены мелкіе бѣлые кристаллы, т. п. 121°. Послѣ кипяченія этихъ кристалловъ съ 5°/₀-ной щелочью получились серебристые кристаллы, т. п. 117°—118°. Авторъ полагаетъ, что вещества, полученныя въ атмосферѣ углекислоты и кислорода, не идентичны.

19) Отъ имени его же — теорія дѣйствія хлорнаго желѣза при синтезѣ органическихъ соединеній.

На основаніи своихъ работъ и литературныхъ данныхъ, авторъ приходитъ къ заключенію, что при реакціи феноловъ съ хлорозамѣщенными углеводородами, хлорангидридами и ангидридами кислотъ въ присутствіи хлорнаго желѣза прежде всего водородъ OH въ фенолѣ замѣщается на $FeCl_2$ съ выдѣленіемъ HCl; въ то же время хлороуглеводородъ или хлорангидридъ соединяется съ $FeCl_3$ (пай на пай). Эти два соединенія реагируютъ другъ на друга, регенерируя $FeCl_3$ и образуя простые или сложные эфиры, которые затѣмъ изомеризуются, возстановляя гидроксилъ фенола, напр.

$$C_6H_4(OH)_2 + 2FeCl_3 = C_6H_4(OFeCl_2)_2 + 2HCl$$
$$2RCl + 2FeCl_3 = 2RCl . FeCl_3$$
$$2RCl . FeCl_3 + C_6H_4(OFeCl_2)_2 = C_6H_4(OR)_2 + 4FeCl_3$$

$C_6H_4(OR)_2 = C_6H_2R_2(OH)_2$, гдѣ R = углеводородный или кислотный радикалъ. При употребленіи ангидридовъ кислотъ сперва образуется хлорангидридъ: $3(CH_3CO)_2O + FeCl_3 = 3CH_3COCl + Fe(CH_3COO)_3$.

20) Отъ имени А. Е. Чичибабина—о полученіи при реакціи Ладенбурга β-производныхъ пиридина (предварительное сообщеніе). Какъ извѣстно, при дѣйствіи галоидныхъ соединеній на пиридинъ Ладенбургомъ и другими изслѣдователями было обнаружено образованіе лишь такихъ гомологовъ пиридина, въ которыхъ вступающій въ пиридиновое ядро радикалъ становится въ α- или въ γ- положеніи къ азоту пиридина и ни въ одномъ случаѣ не было обнаружено образованія третьихъ изомеровъ, гдѣ бы радикалъ находился въ β- положеніи.

Нѣкоторыя обстоятельства, о которыхъ я сообщу впослѣдствіе, заставили меня предположить въ продуктахъ дѣйствія іодистаго и хлористаго бензила на пиридинъ присутствіе третьяго изомера. Это предположеніе дѣйствительно подтвердилось. Окисленіе хамелеономъ въ кисломъ растворѣ смѣси бензилпиридиновъ, выдѣленной изъ маточнаго раствора, оставшагося послѣ выдѣленія α- и γ-бензилпиридиновъ, дало кромѣ найденныхъ раньше кислотъ пиколиновой и изоникотиновой (α- и γ-пиридинкарбоновой) также и кислоту никотиновую (β-пиридинкарбоновую).

Дробнымъ осажденіемъ и кристаллизацiей удалось выдѣлить изъ смѣси основаній небольшое количество новой пикриновой соли и новаго хлороплатината, анализъ которыхъ показалъ, что они имѣютъ составъ солей бензилпиридина. Хлороплатинатъ представляетъ оранжевые кристаллы т. пл. 224°—225°, пикратъ—длинныя, нѣжныя иглы (изъ горячаго спирта), плавящіяся при 153°—156°. Изъ нихъ было выдѣлено кристаллическое пахучее основаніе, плавящееся при 71°—73°. Такъ какъ никакихъ другихъ изомеровъ, кромѣ искомаго β-бензилпиридина, присутствіе котораго доказано окисленіемъ, здѣсь ожидать невозможно, то несомнѣнно, найденное основаніе представляетъ это вещество.

Такимъ образомъ при реакціи Ладенбурга получаются всѣ три теоретически возможныхъ изомера гомологовъ пиридина. Хотя изомеръ β-ряда образуется въ сравнительно небольшихъ количествахъ, но образованіе его здѣсь показываетъ, что въ этомъ случаѣ между нимъ и другими изомерами нѣтъ той принципіальной разницы, какую мы привыкли видѣть.

21) Отъ имени Л. А. Чугаева—къ вопросу объ оптической дѣятельности органическихъ соединеній. Авторъ приводитъ рядъ новыхъ экспериментальныхъ данныхъ по оптической дѣятельности органическихъ соединеній, въ общемъ подтверждающихъ высказанные имъ три года тому назадъ: принципъ постоянства молекулярнаго вращенія въ гомологическихъ рядахъ и принципъ «положенія». Авторомъ изученъ рядъ простыхъ и сложныхъ эфировъ ментола, а также рядъ третичныхъ аминовъ, производныхъ отъ ментиламина. (Подробности въ статьѣ).

22) Отъ его же имени—о ксантогенамидахъ терпеноваго ряда. Въ моихъ изслѣдованіяхъ надъ производными ксантогеновыхъ кислотъ я задался между прочимъ цѣлью прослѣдить, насколько прочность различныхъ соединеній этого ряда зависитъ отъ измѣненій ихъ химическаго состава. Несомнѣнно, что способность легко и

гладко разлагаться при нагрѣваніи составляетъ специфическую особенность ксантогеновыхъ дериватовъ. Специальные опыты показали мнѣ, что эфиры циклическихъ алкоголей (особенно ментола) съ различными органическими кислотами, вообще говоря, чрезвычайно трудно разлагаются (на углеводородъ и кислоту). Такъ бензойный эфиръ ментола при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 250° въ теченіе 12 часовъ оказался разложившимся лишь въ самой незначительной степени. Получилось небольшое количество ментена съ т. к. 167°—168° (послѣ кипяч. съ Na), $d_4^{20} = 0,8124$ и $[\alpha]_D = + 75,66°$, что указываетъ на нѣкоторую изомеризацію. Аналогичныя свойства представляютъ и щавелевый эфиръ ментола (т. пл. 97°—98° $[\alpha]_D = - 101,5°$ въ бензольномъ растворѣ; $C = 1,902$) который безъ всякаго разложенія гонится надъ давленіемъ 12 мм. при 224°—225°. Его можно безнаказанно нагрѣвать и до гораздо болѣе высокой температуры. Точно также очень трудно разлагается при нагрѣваніи углекислый эфиръ ментола (полученъ изъ $CO.Cl_2$ и ментолята натрія), который представляетъ уже очевидный аналогъ съ эфирами ксантогеноваго ряда.

Желая изучить измѣненія устойчивости ксантогеновыхъ производныхъ, въ зависимости отъ ихъ состава, я прежде всего остановился на классѣ ксантогеновыхъ амидовъ. Эти послѣдніе были открыты Дебусомъ [1]) еще въ 1850 году, но съ тѣхъ поръ остались сравнительно мало изслѣдованными.

Я получалъ ихъ по одному изъ способовъ, указанныхъ Дебусомъ: обработывая на холоду ксантогеновые эфиры (метиловые) десятернымъ количествомъ алкогольнаго 10% амміака въ теченіе 5—6 дней. Продуктъ осаждался водой и очищался кристаллизаціей изъ спирта и петролейнаго эфира, въ которомъ ксантогеновые амиды вообще мало растворимы. Реакція идетъ по уравненію: $ROCSSCH_3 + 2NH_3 = ROCSNH_2 + CH_3SH$.

Привожу свойства полученныхъ соединеній.

$C_{10}H_{19}OCSNH_2$ изъ *l*-ментола призмы, съ т. пл. 144°—145°; вращеніе въ бензолѣ $[\alpha]_D = - 120,27°$; $C = 7,8312$.

$C_{10}H_{17}OCSNH_2$ изъ фенхиловаго спирта; листочки съ т. пл. 129°—130°; въ бензолѣ $[\alpha]_D = - 78,37$; $C = 10,402$.

$C_{10}H_{17}OCSNH_2$ { изъ *l*-борнеола $[\alpha]_D = -18,07°$; $C = 5,481$ (бензолъ)
изъ *d*-борнеола $[\alpha]_D = -18,95°$; $C = 6,405$ (бензолъ) }

---

[1]) Debus. Lieb. Ann. 72, 175, 121. 82, 255.

Оба соединенія плавятся при 125°—126° и показываютъ явленія триболуминисценціи. Рацемическая смѣсь ихъ плавится при 134,5—135°,5 и не триболуминисцируетъ [1]. Изъ дигидрокарвеола получается сначала жидкій амидъ $C_{10}H_{17}OCSNH_2$, изъ котораго по охлажденіи выдѣляются кристаллы съ т. пл. 62,5—63,5° и $[\alpha]_D = + 134,80°$ въ бензольномъ растворѣ ($C = 9,226$). Вещество кристаллизуется въ отлично образованныхъ призмахъ.

Жидкая и кристаллическая части показываютъ одинаковый составъ (по анализу) и, очевидно, представляютъ производныя двухъ стереоизомеровъ дигидрокарвеола, что и было мною предположено [2]) раньше на основаніи свойствъ метиловаго эфира дигидрокарволксантогеновой кислоты.

При дѣйствіи алкогольной щелочи (на водяной банѣ) ксантогенамиды гидролизируютъ съ образованіемъ соотв. алкоголя и роданистаго металла. Изъ *d* борнеольнаго производнаго выдѣленъ борнеолъ со слѣд. свойствами: т. п. 208°, $[\alpha]_D = + 38,78°$. Кристаллическій дигидрокарвилксатогенамидъ далъ дигидрокарвеолъ съ $[\alpha]_D = + 33,79$, который будемъ называть α изомеромъ.

Жидкій амидъ далъ алкоголь изомерный предыдущему (β модификацію, по всей вѣроятности не чистую [3]) въ смѣси съ α алкоголемъ); $[\alpha]_D = + 7,62°$.

При нагрѣваніи ксантогенамиды разлагаются. Дебусъ даетъ такую схему этого процесса $ROCSNH_2 = RSH + HNCO$.

По моимъ опытамъ ментилксантогенамидъ энергично разлагается между 210°—220°, но ни меркаптана, ни ціановой кислоты при этомъ не получается. Реакція идетъ по уравненію $C_{10}H_{19}OCSNH_2 = C_{10}H_{18} + CSO + NH_3$.

Амміакъ и CSO могли быть распознаны общеупотребительными пріемами. Ментенъ получился со слѣдующими свойствами (очищ. кипяченіемъ надъ Na): т. к. 167°—168° при 750 мм. $d_4^{20} = 0,8121$ $[\alpha]_D = + 113,28$; молек. рефракція $= 45,84$ вмѣсто теоретич. для $C_{10}H_{18} = 45,63$.

Такимъ образомъ заключаемъ:

1) Ксантогенамиды разлагаются лишь немногимъ труднѣе ксантогеновыхъ эфировъ.

2) Разложеніе ихъ также ведетъ къ углеводороду и повидимому почти не сопровождается изомеризаціей.

---

[1]) См. Berl. Ber. 34. 1825.

[2]) Berl. Ber. 34. 2280.

[3]) Нечистую, потому, что нѣтъ никакой гарантіи однородности жидкаго амида.

3) Ксантогенамиды отличаются большой способностью къ кристаллизаціи и могутъ служить поэтому для разложенія жидкихъ изомерныхъ спиртовъ, нераздѣлимыхъ обычными пріемами.

23) Отъ имени его-же. — О новомъ классѣ окрашенныхъ соединеній ксантогеноваго ряда. При дѣйствіи ароматическихъ имидхлоридовъ типа $R-N=C(Cl)-R'$ на ксантогеновыя соли легко получаются соединенія состава $R-N=C(SCSOR'')-R'$ ярко окрашенныя въ различные оттѣнки краснаго цвѣта. Анализы и опредѣленія молекулярнаго вѣса (по Раулю въ бензолѣ) привели къ вышенаписанному составу. При гидролизѣ новыя соединенія распадаются на свои компоненты (аминъ RNH_2, кислоту $R'COOH$ и алкоголь $R''OH$).

До сихъ поръ получены слѣдующія соединенія:

$C_6H_5C=N-C_6H_5$ | $SCS-OC_2H_5$	гранато-красные кристаллы съ т. пл. 98°—98,5°.
$C_6H_5C=N-C_6H_5$ | $SCSOC_{10}H_{19}$	изъ *l* ментола; шелковистыя оранжевокрасныя иголочки съ т. пл. 105°—106°.
$C_6H_5C=N-C_6H_5$ | $SCSOC_{10}H_{17}$	оба антипода (изъ *l* и *d* борнеола) представляютъ прекрасно образованные кристаллы ярко-краснаго цвѣта съ т. пл. 87°—88°.

Рацемическое соединеніе плавится при 89°—90°.

$C_6H_5C=N-C_6H_5$ | $SCSOC_{10}H_{17}$	изъ фенхиловаго алкоголя (изомеръ предыдущаго) бурокрасные мелкіе кристаллы съ т. пл. 84°—85°.
$C_6H_5C=N-C_6H_5$ | $SCSOCH_2C_6H_5$	т. пл. 72°—73° мелкія ярко-красныя иголочки.
$C_6H_5C=N-C_6H_4CH_3$ | $SCSOC_2H_5$	изъ ортотолуидина и этиловаго алкоголя т. пл. 76°—77°.
$C_6H_5C=N-C_6H_2(CH_3)_3$ | $S.CSOC_2H_5$	изъ псевдокумидина темнокрасные кристаллы т. пл. 96°—97°.

Кромѣ того, были приготовлены соединенія, отвѣчающія α и β нафтиламинамъ съ одной стороны, ментолу и этиловому алкоголю съ другой. Всѣ они, подобно только что описаннымъ, окрашены въ красный цвѣтъ.

Большая часть представителей этого новаго класса пигментовъ мало растворима въ алкоголѣ, лучше въ бензолѣ, эфирѣ и отличается большой способностью къ кристаллизаціи.

Не заключая ауксохромной группы (NH_2, OH), вещества эти неспособны фиксироваться на волокнѣ, другими словами, не обладаютъ характеромъ настоящихъ красящихъ веществъ. Но весьма вѣроятно, что подходящее измѣненіе состава придастъ имъ и свойства красокъ.

Въ качествѣ хромофорной группировки ксантогеновыхъ пигментовъ слѣдуетъ считать комплексъ атомовъ N=C—SCS, ибо въ отдѣльности ни остатокъ ксантогеновый SCS, ни остатокъ имидхлоридовъ— въ комбинаціи съ другими атомными группами — не даютъ р ѣ з к о о к р а ш е н н ы х ъ соединеній.

Относительно ксантогеновыхъ дериватовъ надо, впрочемъ, сдѣлать оговорку; нѣкоторыя изъ нихъ окрашены въ желтый цвѣтъ и представляется возможнымъ прослѣдить увеличеніе интенсивности окраски отъ повышенія содержанія сѣры въ частицѣ. Въ самомъ дѣлѣ: ксантогенамиды — безцвѣтны, ксантогеновые эфиры окрашены въ едва замѣтный желтый цвѣтъ; въ диксантогенидахъ и тіоангидридахъ ксантогеновыхъ кислотъ окраска дѣлается значительно рѣзче (здѣсь уже другой хромофоръ — удвоенный):

$$ROCSNH_2 \qquad \begin{matrix} RO-CS \\ RO-CS \end{matrix}\!\!>\!S \qquad \begin{matrix} RO-CS-S \\ | \\ RO-CS-S \end{matrix}$$

$$ROCS-SR_1$$

Подробности объ этомъ предметѣ, а также данныя спектроскопическаго изслѣдованія надѣюсь сообщить въ непродолжительномъ будущемъ.

Въ заключеніе укажу на одинъ любопытный фактъ. При взаимодѣйствіи имидхлорида $C_6H_5N{=}CCl{-}C_6H_5$ и соли $C_{10}H_{19}OCO{-}SNa$ (изъ ментола и CSO) получается соединеніе $\underset{\displaystyle SCOOC_{10}H_{19}}{C_6H_5\overset{}{C}}{=}N{-}C_6H_5$ съ т. пл. 74°—75°. Оно окрашено въ оранжевый цвѣтъ, но болѣе блѣднаго оттѣнка, нежели вышеописанный ксантогеновый дериватъ $\underset{\displaystyle SCSOC_{10}H_{19}}{C_6H_5C}{=}N{-}C_6H_5$.

Здѣсь рѣзко сказывается вліяніе замѣщенія атома сѣры атомомъ кислорода. Изслѣдованіе продолжается.

24) Отъ имени е г о-ж е. — З а м ѣ т к а о н о в о й ц в ѣ т н о й р е а к ц і и н а т і о м о ч е в и н ы и т і о а м и д ы. Если взять кристалликъ тіокарбанилида, облить его въ пробиркѣ нѣсколькими каплями бензофенонхлорида $(C_6H_5)_2CCl_2$ и осторожно нагрѣть на голомъ огнѣ, то капля жидкости окрашивается въ интенсивно синій цвѣтъ. При этомъ замѣчается выдѣленіе хлористаго водорода. Окрашиваніе,

вѣроятно, обусловливается образованіемъ тіобензофенона $(C_6H_5)_2CS$. Предположительный ходъ реакціи выражается уравненіемъ:

$$C_6H_5NH.CS.NHC_6H_5 + (C_6H_5)_2CCl_2 = (C_6H_5)_2CS + \begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.N \end{matrix}\!\!>C + 2HCl$$

Описанную пробу даютъ простыя и замѣщенныя мочевины, заключающія группу NH или NH_2, по сосѣдству съ тіокарбониломъ CS, а также тіоамиды. Мною были испробованы съ положительнымъ результатомъ слѣдующія соединенія: тіомочевина $NH_2CS — NH_2$, тіоацетамидъ CH_3CSNH_2 и описанные въ предыдущемъ сообщеніи ксантогеновые амиды.

Послѣднія сообщенія сопровождались демонстраціей препаратовъ, присланныхъ Л. А. Чугаевымъ.

25) Полученъ 100-й протоколъ Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи. Протоколъ содержитъ доклады Л. А. Чугаева, В. В. Мечникова, В. В. Марковникова, И. А. Цѣликова, Е. И. Орлова.

Съѣздъ натуралистовъ и врачей Сѣвера въ Гельсингфорсѣ.

Съ 7-го по 12-е іюля (новаго стиля).

Имѣемъ честь объявить, что распредѣленіе занятій Съѣзда принято слѣдующее:

Понедѣльникъ, 7-го іюля, въ 12 час. Первое общее собраніе. Открытіе Съѣзда въ актовомъ залѣ Университета. Рѣчи. Въ 3 часа. Организація секцій. Въ 6 час. общій привѣтственный обѣдъ.

Вторникъ, 8-го іюля. Засѣданія секцій.

Среда, 9-го іюля. Засѣданія секцій. Второе общее собраніе.

Четвергъ, 10-го іюля. Засѣданія секцій.

Пятница, 11-го іюля. Засѣданія секцій.

Суббота, 12-го іюля. Засѣданія секцій. Третье общее собраніе. Закрытіе Съѣзда. Въ 6 час. прощальный обѣдъ.

Заявленія о желаніи принять участіе въ Съѣздѣ дѣлаются письменно по адресу генеральнаго секретаря Ф. Ельфвинга, профессора

Университета [1]), до 1-го іюля (просятъ писать свой адресъ четко и прилагать визитную карточку). Послѣ этого срока заявленія будутъ приниматься въ зданіи Университета, въ Бюро Съѣзда, которое будетъ открыто, начиная съ 1-го іюля отъ 12—2 час., а во время Съѣзда отъ 9—3 час.

Членскій взносъ въ 14 марокъ (10 кронъ или 5 руб.) долженъ присылаться вмѣстѣ съ заявленіемъ.

Членскіе билеты, которые будутъ разосланы позднѣе, даютъ право на присутствіе во всѣхъ засѣданіяхъ Съѣзда, на осмотръ городскихъ музеевъ и коллекцій, на полученіе отчетовъ Съѣзда и особыхъ упомянутыхъ ниже льготъ, а для иностранныхъ членовъ на полученіе входныхъ билетовъ на пріемы, организуемые по случаю Съѣзда.

Разсылка билетовъ начнется съ 10-го іюня. При сообщеніяхъ и преніяхъ каждый можетъ пользоваться тѣмъ языкомъ, который ему удобнѣе. Гг. членовъ, которые будутъ дѣлать сообщенія на другихъ языкахъ, кромѣ французскаго или нѣмецкаго, просятъ въ то же время давать резюме дѣлаемыхъ сообщеній на одномъ изъ этихъ языковъ; можно также до 15-го іюня присылать краткія извлеченія сообщеній генеральному секретарю; эти извлеченія будутъ напечатаны или тотчасъ же, или послѣ перевода на одинъ изъ вышеупомянутыхъ языковъ для раздачи въ засѣданіяхъ секціи. Извлеченія эти не должны превосходить двухъ страницъ in 8°. Сообщенія, сдѣланныя въ общихъ собраніяхъ, также какъ и эти краткія извлеченія будутъ напечатаны въ отчетахъ Съѣзда.

По случаю Съѣзда будутъ организованы слѣдующія экскурсіи, если заявитъ желаніе участвовать въ нихъ достаточное число членовъ.

1) Геологическая экскурсія съ 2—6 іюля, имѣющая цѣлью изслѣдовать первозданныя породы и петрографію въ окрестностяхъ Таммерфорса, подъ руководствомъ д-ра І. І. Седергольмъ. Собираться въ Таммерфорсѣ 1-го іюля вечеромъ.

2) Экскурсія по географіи и геологіи ледниковъ въ той же мѣстности 5—6 іюля подъ руководствомъ д-ра І. Е. Росберга. Собираться 4-го іюля.

3) Экскурсія геологическая на Корельскій перешеекъ, подъ руководствомъ д-ра Гуго Бергхелль. Отъѣздъ изъ Гельсингфорса 13-го іюля, возвращеніе 19-го іюля утромъ.

---

[1]) M. F. Elfving, professeur à l'Université, secrétaire général.

4) Геологическая экскурсія въ Корелію подъ руководствомъ д-ра Веніам. Фростерусъ. Отъѣздъ изъ Гельсингфорса 12-го іюля вечеромъ, прибытіе въ Іоенсу, конецъ экскурсіи 22-го іюля.

Число геологовъ, которые могутъ участвовать въ этихъ экскурсіяхъ, ограничено. Генеральный секретарь будетъ давать письменно желаемыя указанія. Заявленія объ участіи будутъ приниматься до 10-го іюня. Расходы будутъ не болѣе 15 марокъ въ день.

Желающіе запастись помѣщеніемъ на время Съѣзда могутъ обращаться въ «Naturforskaremötets Bostadskomité» (квартирную коммиссію Съѣзда натуралистовъ).

Наконецъ мы имѣемъ удовольствіе сообщить о нѣсколькихъ особыхъ льготахъ, предоставляемыхъ членамъ Съѣзда.

На вокзалахъ финляндскихъ желѣзныхъ дорогъ, включая сюда и вокзалъ въ С.-Петербургѣ, по предъявленіи начальнику станціи членскихъ билетовъ, будутъ выдаваться даровые билеты второго класса (безъ спальныхъ билетовъ) на проѣздъ въ Гельсингфорсъ и обратно. Эти билеты будутъ выдаваться съ 27-го іюня и обратные билеты дѣйствительны до 22-го іюля включительно. Пароходныя общества «Bore» въ Або и «Sundsvall» въ Сундсваллѣ дѣлаютъ членамъ Съѣзда, по предъявленіи ими членскихъ билетовъ, уступку въ 50% съ цѣны билетовъ, какъ простыхъ, такъ и обратныхъ. Обратные билеты будутъ дѣйствительны въ теченіе двухъ мѣсяцевъ.

Общество финляндскаго пароходства въ Гельсингфорсѣ дѣлаетъ скидку въ 25% съ цѣны билетовъ, по предъявленіи удостовѣренія, которое желающіе могутъ получить отъ генеральнаго секретаря. Обратные билеты дѣйствительны въ теченіе двухъ мѣсяцевъ.

Гельсингфорсъ, май 1902 г.

Организаціонный Комитетъ: *Л. Линделофъ*, *І. В. Рунебергъ*, *Е. А. Гоменъ*, *Вильгельмъ Рамзай*, *Андерсъ Доннеръ*, *Ѳ. Гоменъ*, *Р. Тигерштедтъ*, *Отто Енгстремъ*, *І. А. Пальменъ*, *К. Ф. Вальбергъ*, *Эдв. Гіельтъ*, *Августъ Рамзай*, *Фредр. Ельвфингъ*.

ПОПРАВКА.

Въ протоколѣ отъ 9 мая 1902 г. на стр. 59, въ первой сверху строкѣ въ сообщеніи отъ имени А. В. Сапожникова напечатано: «навѣскахъ азотной и сѣрной кислотъ». Слѣдуетъ читать: «навѣскахъ въ смѣси азотной и сѣрной кислотъ». Таже поправка въ журналѣ на стр. 516, въ пятой строкѣ снизу.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

320. О реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ α-гликоловъ и изъ α-окисей.

К. Красускаго.

На основаніи разобранныхъ реакцій [1]) образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ и изъ α-галоидоспиртовъ я пришелъ къ заключенію, что промежуточными веществами являются α-окиси и α-гликолы. При этомъ образованіе окиси предшествуетъ образованію гликола.

Теперь является вопросъ: идетъ-ли образованіе алдегидовъ и кетоновъ изъ окисей черезъ гликолы или же изомеризуются сами окиси?

Разложеніе α-гликоловъ.

До сихъ поръ принимали, что образованіе алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ идетъ черезъ гликолы (Неволе, Эльтековъ).

Въ пользу такого взгляда выставлялась, во-первыхъ, извѣстная реакція разложенія α-гликоловъ на алдегиды или кетоны и воду подъ вліяніемъ хлористаго цинка, фосфорнаго ангидрида и водныхъ растворовъ кислотъ и, во-вторыхъ, та же реакція разложенія α-гликоловъ, безводныхъ или въ водномъ растворѣ, при 220°.

Что касается перваго довода образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ α-гликоловъ подъ вліяніемъ водныхъ кислотъ или различныхъ реагентовъ, которые создаютъ кислую среду, то этотъ фактъ можно считать несомнѣнно установленнымъ.

Относительно разложенія α-гликоловъ при 220° самихъ по себѣ у меня явилось сомнѣніе. При экспериментальной провѣркѣ оказа-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 287 и 33, 791.

лось, что α-гликолы даже при 237° не разлагаются на алдегиды или кетоны и воду.

Этиленгликолъ CH_2OHCH_2OH по Вюрцу [1]) разлагается на уксусный алдегидъ и воду при нагрѣванiи съ хлористымъ цинкомъ при 250°. Неволе [2]) наблюдалъ нѣкоторое количество уксуснаго алдегида при пятичасовомъ нагрѣванiи этиленгликола съ 10 объемами воды при 220°—230°. Въ тѣхъ же условiяхъ сухой этиленгликолъ у Неволе не измѣнялся.

При своихъ опытахъ я особенное вниманiе обращалъ на то, чтобы гликолъ не заключалъ примѣси галоида.

Этиленгликолъ т. к. 197° — 198° нагрѣвался съ 10 объемами воды при 287° (въ парахъ кипящаго изобутилбензойнаго эфира) въ продолженiе 10 часовъ. Образованiе алдегида нельзя было обнаружить ни по запаху, ни реакцiями. Нагрѣванiе гликола я производилъ въ iенской трубкѣ, при чемъ послѣ нагрѣванiя стѣнки трубки были такъ значительно разъѣдены, что у меня явился вопросъ о возможности влiянiя состава стекла трубки на разложенiе гликола въ опытахъ Неволе, но, вѣроятнѣе, образованiе алдегида изъ этиленгликола произошло у Неволе потому, что его гликолъ заключалъ примѣсь бромюра или монобромгидрина. Прибавка двухъ капель монохлоргидрина этиленгликола въ 8 гр. безводнаго этиленгликола вызвала у меня разложенiе гликола на алдегидъ и воду уже при 184° (въ парахъ кипящаго анилина).

Итакъ, этиленгликолъ даже и въ водномъ растворѣ при нагрѣванiи до температуры 237° остается неизмѣненнымъ.

Пропиленгликолъ $CH_3CHOHCH_2OH$ по Вюрцу [3]) при нагрѣванiи съ хлористымъ цинкомъ образуетъ пропiоновый алдегидъ. Затѣмъ Линнеманъ показалъ [4]), что пропиленгликолъ, нагрѣтый 2 часа при 210°—215°, не измѣняется, но съ прибавленiемъ одной или двухъ капель хлористоводородной кислоты происходитъ разложенiе гликола съ образованiемъ алдегида. Пропiоновый алдегидъ полученъ также Флавицкимъ [5]) при нагрѣванiи пропиленгликола съ хлористымъ цинкомъ или съ 50% сѣрной кислотой.

Эльтековъ [6]), нагрѣвая водный растворъ пропиленгликола, получилъ смѣсь пропiоноваго алдегида и ацетона. Этотъ опытъ Эльтекова про-

---

[1]) Ann. chim. phys. (33) 55, 423.
[2]) C. R. 83, 229.
[3]) Ann. chim. phys. (3) 55, 450.
[4]) Lieb. Ann. 192, 61.
[5]) Ж. Р. Х. О. 10, 348.
[6]) Ж. Р. Х. О. 10, 214.

тиворѣчилъ показаніямъ Линнемана, у котораго водный растворъ гликола даже при 210°—215° не измѣнялся и очевидно, что у Эльтекова гликолъ заключалъ нѣкоторую примѣсь галоиднаго соединенія.

Наконецъ, Михаэль [1]) опредѣлилъ выходы алдегида и ацетона, получаемыхъ изъ пропиленгликола. При повтореніи опыта Линнемана разложенія воднаго раствора гликола въ присутствіи слѣдовъ хлористоводородной кислоты, онъ получалъ не болѣе 25% теоретическаго выхода смѣси алдегида и ацетона. Съ 50% сѣрной кислотой получалось около 20% выхода смѣси алдегида и ацетона, а при дѣйствіи хлористаго цинка отъ 10% до 15%.

Псевдобутиленгликолъ $CH_3CHOHCHOHCH_3$ былъ полученъ нами вмѣстѣ съ Я. Г. Абрамсономъ присоединеніемъ воды къ окиси псевдобутилена, т. к. 55°,5—57°. Нагрѣтая съ 4—5 объемами воды 8 часовъ при 100°, окись вся растворилась, но при отгонкѣ оказалось, что часть окиси осталась неизмѣненной. Для удаленія возможныхъ примѣсей галоидныхъ соединеній къ гликолу, изъ воднаго его раствора была сдѣлана эфирная вытяжка, а затѣмъ гликолъ выдѣлялся спиртовыми вытяжками и отсаливаніемъ поташомъ воднаго раствора. Спиртовый растворъ сушился поташомъ, спиртъ былъ отогнанъ и перегнанный гликолъ сушился негашеной известью, а затѣмъ небольшимъ количествомъ окиси барія. При перегонкѣ получено 6 гр. гликола, т. к. 179°—181°. Нагрѣтый 6 часовъ при 237° гликолъ совершенно не измѣнился и температура кипѣнія его осталась та же. Прибавка одной капли монохлоргидрина псевдобутиленгликола къ 2 гр. гликола не вызвала замѣтнаго распаденія гликола при 138° (въ парахъ кипящаго ксилола). При 184° (въ парахъ кипящаго анилина) произошло распаденіе гликола на метилэтилкетонъ и воду. При отгонкѣ нѣсколько осмолившаяся жидкость начала кипѣть при 80° и до 101° отогналось около грамма жидкости, которая состояла изъ двухъ слоевъ. Нижній незначительный былъ водный, а верхній легкоподвижный, съ запахомъ метилэтилкетона, далъ сплошную кристаллическую массу при взбалтываніи съ двусѣрнистою щелочью.

Итакъ, разложеніе псевдобутиленгликола при температурахъ до 237° обусловливается примѣсью къ нему галоиднаго соединенія.

Изобутиленгликолъ $(CH_3)_2COHCH_2OH$, полученный по способу Вюрца, нагрѣвался Неволе [2]) съ 3 или 4 объемами воды

---

[1]) J. pract. Ch. 60, 384 (Neue Folge).
[2]) C. R. 83, 228.

*

при 180°—200° въ продолженіе 5 часовъ. Въ первыхъ капляхъ при перегонкѣ Неволе нашелъ изомасляный алдегидъ. Нагрѣтый въ тѣхъ же условіяхъ безводный гликолъ у Неволе не измѣнялся.

Я получалъ изобутиленгликолъ присоединеніемъ воды къ окиси изобутилена и, для удаленія возможной примѣси къ гликолу галоидныхъ соединеній, дѣлалъ нѣсколько эфирныхъ вытяжекъ изъ воднаго раствора гликола, а затѣмъ выдѣлялъ оставшійся гликолъ изъ воднаго раствора. Полученный гликолъ кипѣлъ при 177°—179° и реакціей Бейльштейна нельзя было обнаружить въ немъ присутствія галоида.

3 куб. сант. изобутиленгликола съ 12 куб. сант. воды нагрѣвались 6 часовъ при 237° (въ парахъ изобутилбензойнаго эфира) въ іенской трубкѣ. Какъ и при этиленгликолѣ внутреннія стѣнки трубки были сильно разъѣдены и жидкость пріобрѣла мутный видъ. При перегонкѣ ни одной капли не перешло ранѣе 100° и первыя капли совершенно не обнаружили алдегидныхъ реакцій. Изъ воднаго раствора было выдѣлено обратно 2 куб. сант. гликола т. к. 176°—179°.

3 куб. сант. изобутиленгликола съ двумя каплями монохлоргидрина изобутиленгликола нагрѣвались 5 часовъ въ запаянной трубкѣ при 138°. Уже послѣ двухъ часовъ нагрѣванія содержимое трубки раздѣлилось на два слоя. Продукты нагрѣванія съ яснымъ запахомъ алдегида были перегнаны. При 60° началась перегонка и все перегналось до 110°. Высушенный хлористымъ кальціемъ верхній слой перегнался въ количествѣ около одного грамма при 61°—70°. Реакціями было установлено, что это изомасляный алдегидъ.

Итакъ, и для распаденія изобутиленгликола на алдегидъ и воду при температурахъ ниже 237° необходимо присутствіе элементовъ кислоты.

Т р и м е т и л э т и л е н г л и к о л ъ $(CH_3)_2COHCHOHCH_3$, приготовленный изъ бромистаго триметилэтилена по способу Вюрца, разлагался у Эльтекова [1]) на метилизопропилкетонъ и воду при нагрѣваніи въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ при 220°. Я приготовилъ триметилэтиленгликолъ изъ окиси триметилэтилена, соблюдая тѣ же предосторожности для устраненія возможныхъ примѣсей галоидныхъ соединеній, какъ и для бутиленгликоловъ.

8 гр. триметилэтиленгликола, т. к. 176°—178°, были нагрѣты 10 часовъ при 237° и никакого измѣненія не произошло. Гликолъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 10, 217.

перегонялся послѣ нагрѣванія при той же температурѣ и первая капля перегналась выше 174°.

Нагрѣтый въ тѣхъ же условіяхъ съ 4 объемами воды триметилэтиленгликолъ также не измѣнился.

Прибавка одной капли монохлоргидрина триметилэтиленгликола къ 3 гр. гликола вызвала его распаденіе уже при 138°. Жидкость послѣ нагрѣванія сдѣлалась подвижной, появился запахъ кетона. Перегонка началась при 93° и большая часть отогналась до 105°. Въ перегонѣ получено два слоя, изъ которыхъ нижній былъ водный, а большая часть верхняго, высушеннаго хлористымъ кальціемъ, перегонялась при 91°—95° и съ двусѣрнистой щелочью образовала сплошное кристаллическое соединеніе.

Итакъ, разложеніе чистаго триметилэтиленгликола на метилизопропилкетонъ и воду при температурахъ ниже 237° не происходитъ. Разложеніе гликола идетъ въ присутствіи элементовъ кислоты при гораздо болѣе низкихъ температурахъ. Это разложеніе наблюдалось уже раньше Бауэромъ [1]) и Эльтековымъ [2]) подъ вліяніемъ слабой хлористоводородной кислоты при 80°—100° и Флавицкимъ [3]) подъ вліяніемъ фосфорнаго ангидрида.

Распаденіе α-гликоловъ подъ вліяніемъ водныхъ кислотъ и водуотнимающихъ реагентовъ, образующихъ кислую среду, наблюдалось и для другихъ гликоловъ. Флавицкій [4]) разлагалъ изопропилэтиленгликолъ фосфорнымъ ангидридомъ и хлористымъ цинкомъ. Въ обоихъ случаяхъ получалась смѣсь валеріановаго алдегида и метилизопропилкетона. По этому поводу Ф. М. Флавицкій высказалъ мысль о правильности, которой подчиняются α-гликолы при ихъ разложеніи. Эта мысль, повидимому, независимо отъ Флавицкаго, была въ томъ же году развита Эльтековымъ при реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ.

Наконецъ, общеизвѣстные факты перехода пинаконовъ подъ вліяніемъ водныхъ кислотъ въ пинаколины относятся къ той же категоріи явленій. Изъ обыкновеннаго пинакона можно получать пинаколинъ съ выходомъ, близкимъ къ теоретическому.

Есть еще нѣсколько случаевъ перехода α-гликоловъ жирнаго ряда въ алдегиды или кетоны подъ вліяніемъ кислотъ, но я на

---

[1]) Lieb. Ann. 115, 91.
[2]) Ж. Р. Х. О. 14, 358.
[3]) Ж. Р. Х. О. 10, 34.
[4]) Тамъ же.

этихъ α-гликолахъ не буду останавливаться, потому что они имѣютъ болѣе сложный составъ и менѣе изслѣдованы.

Я не нашелъ въ литературѣ другихъ указаній, кромѣ разобранныхъ здѣсь мною, чтобы α-гликолы могли разлагаться въ отсутствіи слѣдовъ элементовъ кислоты. Можетъ быть при температурахъ выше 237° это разложеніе будетъ происходить и для совершенно чистыхъ α-гликоловъ, но это не входитъ въ задачи моей настоящей работы.

Объяснить вліяніе слѣдовъ элементовъ кислоты на разложеніе α-гликоловъ не представляетъ затрудненія, такъ какъ подобное же распаденіе спиртовъ на этиленовые углеводороды и воду, въ зависимости отъ веществъ, заключающихъ элементы кислоты, наблюдалось и было объяснено А. А. Волковымъ [1]).

Галоидосодержащее вещество разлагается съ образованіемъ кислоты и само собой разумѣется, что въ присутствіи воды идетъ легче образованіе кислоты. Въ моемъ случаѣ монохлоргидрины α-гликоловъ должны были при нагрѣваніи распадаться на хлористый водородъ и соотвѣтственный алдегидъ или кетонъ, какъ это показано мною раньше [2]). Далѣе кислота реагируетъ съ гликоломъ, образуя моногалоидгидринъ α-гликола, который опять разлагается и т. д. и распаденіе α-гликола можетъ идти до конца.

$$mC_nH_{2n}(OH)_2 + C_nH_{2n}OHCl = mC_nH_{2n}(OH)_2 + C_nH_{2n}O + HCl$$
$$mC_nH_{2n}(OH)_2 + HCl = (m-1)\,C_nH_{2n}(OH)_2 + C_nH_{2n}OHCl + H_2O$$

Итакъ, наблюдаемыя до сихъ поръ разложенія α-гликоловъ на алдегиды или кетоны и воду вполнѣ хорошо объясняются черезъ моногалоидгидрины гликоловъ или черезъ соотвѣтственныя моноэфирныя производныя α-гликоловъ кислородныхъ кислотъ.

Изученіе монохлоргидриновъ α-гликоловъ привело меня къ заключенію, что первымъ продуктомъ разложенія являются органическія окиси и галоидоводородныя кислоты. Теперь необходимо выяснить условія, при которыхъ α-окиси изомеризуются въ алдегиды и кетоны.

Дѣйствіе хлористаго цинка на α-окиси.

Въ диссертаціи Эльтекова [3]) есть слѣдующее указаніе: «Окись тетраметилэтилена была растворена въ сѣрной кислотѣ (1 час. H_2O и 1 ч. H_2SO_4). Раствореніе окиси, какъ на это указываютъ ея

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 21, 327.
[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 299.
[3]) Стр. 14.

свойства, сопровождается гидратаціей. Полученный кислый растворъ при стояніи, легче при слабомъ нагрѣваніи, выдѣляетъ продуктъ, который по всѣмъ своимъ свойствамъ оказался изомернымъ съ окисью тетраметилэтилена пинаколиномъ. Такой же опытъ, произведенный мною надъ окисью изобутилена привелъ къ образованію изобутиловаго алдегида».

Эти опыты показываютъ, что α-окиси подъ вліяніемъ водныхъ растворовъ кислотъ изомеризуются въ алдегиды и кетоны, но освѣщеніе фактовъ А. П. Эльтековымъ дано неправильное. Онъ предполагалъ, что при дѣйствіи воднаго раствора сѣрной кислоты происходитъ гидратація α-окиси и образующійся гликолъ далѣе распадается на алдегидъ или кетонъ и воду, между тѣмъ факты показываютъ, что α-окиси соединяются съ кислотами гораздо энергичнѣе, чѣмъ съ водой и потому при осторожномъ дѣйствіи водныхъ кислотъ на α-окиси получаются главнымъ образомъ продукты присоединенія кислоты къ окиси и, слѣдовательно, образованіе алдегидовъ и кетоновъ идетъ насчетъ моногалоидогидриновъ гликоловъ или аналогичныхъ имъ моноэфировъ. Къ этому вопросу я еще возвращусь далѣе. Теперь же остановлюсь на фактѣ изомеризаціи α-окисей подъ вліяніемъ хлористаго цинка, гдѣ гидратація α-окисей еще менѣе допустима.

Каширскій [1]) наблюдалъ запахъ уксуснаго алдегида при дѣйствіи хлористаго цинка на окись этилена. Другихъ указаній на непосредственную изомеризацію α-окисей въ литературѣ нѣтъ.

Я изслѣдовалъ дѣйствіе плавленаго хлористаго цинка на цѣлый рядъ α-окисей.

Въ баллончикъ, наполненный до половины палочками плавленаго хлористаго цинка, я приливалъ постепенно черезъ воронку съ краномъ окиси. При этомъ происходило разогрѣваніе и окись кипѣла и перегонялась. Перегнанная часть снова приливалась черезъ ту же воронку на прежній хлористый цинкъ. Послѣ двухъ или трехъ такихъ перегонокъ, прилитая снова жидкость болѣе не реагировала съ хлористымъ цинкомъ. Тогда жидкость отгонялась подогрѣваніемъ баллона.

О к и с ь э т и л е н а, полученная отъ Кальбаума и не дававшая алдегидной реакціи съ фуксиносѣрнистой кислотой, послѣ перегонки надъ хлористымъ цинкомъ вызывала совершенно ясное окрашиваніе. Пріемникъ при этой перегонкѣ охлаждался ледяной водой и далѣе изъ пріемника шла отводная трубка въ U-образную трубку,

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 13, 76, примѣчаніе.

охлажденную смѣсью снѣга съ солью. На внутреннихъ стѣнкахъ U-образной трубки образовался твердый кристаллическій налетъ, который таялъ при комнатной температурѣ и, послѣ повторныхъ замораживаній и сливанія не застывшей части, онъ плавился при 8°—10° и, слѣдовательно, можетъ быть признанъ за паралдегидъ. Выходы какъ уксуснаго алдегида, такъ и паралдегида незначительные, что объясняется съ одной стороны большой потерей окиси этилена при манипуляціяхъ съ ней, такъ какъ она кипитъ при 12°,5, а съ другой стороны сильнымъ осмоленіемъ продуктовъ реакціи подъ вліяніемъ хлористаго цинка.

Итакъ, окись этилена подъ вліяніемъ хлористаго цинка изомеризуется въ уксусный алдегидъ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \!>\! O \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

Вюрцъ [1]) наблюдалъ, что съ малымъ количествомъ хлористаго цинка окись этилена черезъ нѣсколько мѣсяцевъ превращается въ твердое вещество. Вюрцъ думалъ, что окись этилена полимеризовалась. Вѣроятнѣе предполагать, что окись этилена у Вюрца изомеризовалась въ уксусный алдегидъ, а этотъ уже полимеризовался подъ вліяніемъ хлористаго цинка.

Окись пропилена была получена изъ монохлоргидрина пропиленгликола т. к. 126°—128° перегонкою съ крѣпкимъ воднымъ ѣдкимъ кали. Перегнанная затѣмъ надъ порошковатымъ ѣдкимъ кали и высушенная плавленымъ поташомъ, окись пропилена кипѣла при 34°—35°. Изъ 20 гр. монохлоргидрина получено 8 гр. окиси, изъ которыхъ 7 гр. были перегнаны надъ хлористымъ цинкомъ. Изомеризація окиси сопровождалась значительнымъ осмоленіемъ. Получено 3 гр. высушенной хлористымъ кальціемъ жидкости, перегонявшейся въ количествѣ 2 гр. при 45°—56°. Остальная часть кипѣла гораздо выше безъ опредѣленной температуры кипѣнія. Фракція 45°—56° съ реактивомъ Толленса дала зеркало. Она настаивалась въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ съ влажной окисью серебра. Отогналось съ водянымъ паромъ небольшое количество продукта, который былъ отсоленъ поташомъ и, какъ по запаху, такъ и при пробѣ на іодоформную реакцію, былъ ацетономъ. Большая часть продукта образовала серебряную соль, выдѣляющуюся при охлажденіи горячаго воднаго раствора въ видѣ мелкихъ иголокъ,

[1]) Bull. soc. chim. 29, 530.

собранныхъ въ пучки. Получено 1,4 гр. чистой соли; при анализѣ ея получены слѣдующіе результаты:

0,2749 гр. серебряной соли дали при прокаливаніи 0,1644 гр. серебра.

	Найдено.	Вычислено для $C_3H_5O_2Ag$
Ag	59,80%	59,63%

Слѣдовательно, другимъ и преобладающимъ продуктомъ реакціи является пропіоновый алдегидъ.

Итакъ, окись пропилена подъ вліяніемъ хлористаго цинка изомеризуется въ пропіоновый алдегидъ и ацетонъ:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | \\ CH & \rightarrow & CH_2 & и & CO \\ |\!\!>O & & | & & | \\ CH_2 & & CHO & & CH_3 \end{matrix}$$

Окись псевдобутилена получена была нами вмѣстѣ съ Я. Г. Абрамсономъ изъ монохлоргидрина псевдобутиленгликола т. к. 136°—137,5°. Псевдобутиленъ получался изъ вторичнаго іодистаго бутила.

24 гр. монохлоргидрина были перегнаны надъ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали (60 гр. КНО и 30 гр. H_2O) и затѣмъ второй разъ надъ сухимъ порошковатымъ ѣдкимъ кали. Полученная окись сушилась плавленымъ поташомъ и кипѣла въ количествѣ 13,5 гр. при 55°,5—56°,5 при 750 мм. давленія.

4 гр. окиси псевдобутилена были перегнаны надъ хлористымъ цинкомъ. Получено 2 гр. жидкости, кипящей при 70° — 80° (главнымъ образомъ при 80°). Она дала алдегидныя реакціи и съ насыщеннымъ растворомъ двусѣрнистой щелочи тотчасъ образовала сплошное кристаллическое соединеніе. Былъ сдѣланъ контрольный опытъ на эти реакціи съ окисью псевдобутилена и она ихъ не обнаружила.

Такимъ образомъ окись псевдобутилена изомеризовалась подъ вліяніемъ хлористаго цинка въ метилэтилкетонъ, алдегидъ же получился, очевидно, насчетъ примѣси къ окиси псевдобутилена окиси нормальнаго бутилена:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & & CO \\ |\!\!>O & \rightarrow & | \\ CH & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{matrix}$$

Окись изобутилена была получена, какъ и предыдущія окиси, изъ монохлоргидрина изобутилена т. к. 126°—128°. Изъ 30 гр. монохлоргидрина получено 15 гр. окиси изобутилена т. к. 50°,5—51°,5 при 767 мм. давленія. Реакція съ хлористымъ цинкомъ происходила у окиси изобутилена такъ бурно, что балончикъ съ хлористымъ цинкомъ, въ который приливалась окись изобутилена пришлось охлаждать. Продуктовъ осмоленія получалось менѣе, чѣмъ въ предыдущихъ случаяхъ. Изъ 6 гр. окиси получено 3 гр. жидкости, кипящей при 61°—68°, которая не соединялась съ водой при 100° и по реакціямъ должна быть признана за изомасляный алдегидъ. Переведенный черезъ кристаллическое соединеніе съ двусѣрнистокислымъ натріемъ алдегидъ кипѣлъ при 61°—63°.

Итакъ, окись изобутилена подъ вліяніемъ хлористаго цинка изомеризуется въ изомасляный алдегидъ:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ >O \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}$$

Окись триметилэтилена получена была изъ монохлоргидрина триметилэтилена т. к. 140°—142°. Изъ 22 гр. хлоргидрина получено 12 гр. окиси т. к. 74°—76° при 756 мм. давленія. Первая перегонка производилась съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали (55 гр. КНО и 55 гр. H_2O), вторая надъ сухимъ порошковымъ ѣдкимъ кали. Реакція окиси триметилэтилена съ хлористымъ цинкомъ прошла совершенно также какъ и для окиси изобутилена. Изъ 8 гр. окиси триметилэтилена получено 4 гр. жидкости кипящей при 91°—96°. Съ водой при 100° она не соединялась и съ двусѣрнистою щелочью, по прошествіи сутокъ, образовала сплошную кристаллическую массу.

Итакъ окись триметилэтилена подъ вліяніемъ хлористаго цинка изомеризуется въ метилизопропилкетонъ:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |>O \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Окись гексилена (гексиленъ изъ маннита) была получена изъ монохлоргидрина гексиленгликола т. к. 170°—175°. Изъ 20 гр.

хлоргидрина, тѣмъ же способомъ какъ предыдущія окиси, получено 10 гр. окиси гексилена т. к. 109°—110° и затѣмъ еще осталось около 2 гр. кипящихъ до 117°. Окись содержала примѣсь хлоропродуктовъ. Изъ 4 гр. окиси т. к. 109°—110°, перегнанной надъ хлористымъ цинкомъ, получено 3 гр. мутной жидкости, которая была промыта водой и высушена плавленымъ поташомъ. При перегонкѣ она начала кипѣть при 110°, но затѣмъ столбикъ ртути быстро поднялся и при 122°—130° перегналось 2 гр. При нагрѣваніи этой фракціи съ водой при 120°, она осталась неизмѣненной и при взбалтываніи съ двусѣрнистою щелочью образовала прозрачный студенистый осадокъ, который перешелъ затѣмъ въ кристаллическій. Былъ сдѣланъ также контрольный опытъ реакціи окиси гексилена не перегнанной надъ хлористымъ цинкомъ съ двусѣрнистою щелочью и никакого осадка не образовалось.

Итакъ, окись гексилена, подобно другимъ α-окисямъ, изомеризовалась подъ вліяніемъ хлористаго цинка въ кетонъ.

Окись тетраметилэтилена была получена изъ монохлоргидрина тетраметилэтиленгликола т. пл. 57°—59°. Изъ 8 гр. хлоргидрина, перегнанныхъ дважды надъ избыткомъ порошковатаго ѣдкаго кали, получено 5 гр. окиси тетраметилэтилена т. к. 92°—94° при 763 мм. давленія.

Реакція съ хлористымъ цинкомъ прошла у окиси тетраметилэтилена гораздо чище, чѣмъ для другихъ окисей. Продуктовъ осмоленія было мало. Полученная жидкость была промыта водой и высушена хлористымъ кальціемъ. При перегонкѣ получено 4 гр. кипящихъ при 104°—106° при 763 мм. давленія. Какъ по температурѣ кипѣнія, такъ и по другимъ свойствамъ полученной жидкости не оставалось никакого сомнѣнія, что въ описанныхъ условіяхъ образовался пинаколинъ, потому что онъ съ водой при 100° не соединялся и съ хлористоводороднымъ гидроксиламиномъ въ присутствіи соды далъ осадокъ оксима пинаколина съ т. пл. 75°—76°. Итакъ, окись тетраметилэтилена изомеризуется подъ вліяніемъ хлористаго цинка въ пинаколинъ:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |{>}O \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3CH_3CH_3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Изомеризація окиси тетраметилэтилена въ пинаколинъ прошла гораздо чище и съ лучшимъ выходомъ, чѣмъ изомеризація другихъ α-окисей.

При сравненіи реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ α-гликоловъ и изъ α-окисей подъ вліяніемъ хлористаго цинка прежде всего бросается въ глаза, что окиси легче переходятъ въ алдегиды и кетоны. Для разложенія гликоловъ требуется высокая температура. Вюрцъ и Флавицкій нагрѣвали гликолы съ хлористымъ цинкомъ при 190° и даже при 250°, чтобы вызвать распаденіе гликоловъ, между тѣмъ окиси изомеризуются подъ вліяніемъ хлористаго цинка съ саморазогрѣваніемъ уже при температурѣ ихъ кипѣнія.

Мои предварительные опыты дѣйствія безводныхъ хлористаго алюминія и хлорнаго желѣза на окиси изобутилена и триметилэтилена показали, что реакція проходитъ крайне бурно, вызывая трескъ. Очевидно, что и совершенно безводный хлористый цинкъ реагировалъ бы съ α-окисями такъ же. Это могу подтвердить тѣмъ, что хлористый цинкъ реагируетъ, выдѣляя тепло, съ этиловымъ эфиромъ. Выдѣленіе тепла въ данномъ случаѣ нельзя приписывать дѣйствію воды заключающемуся въ эфирѣ на хлористый цинкъ, потому что при взбалтываніи воднаго раствора хлористаго цинка съ эфиромъ также выдѣляется тепло. Группировка атома кислорода въ эфирѣ имѣетъ нѣкоторое сходство съ α-окисями, но въ послѣднихъ всѣ реакціонныя способности повышены благодаря замкнутому трехчленному кольцу.

На основаніи сказаннаго я не вижу необходимости объяснять разсмотрѣнную здѣсь изомеризацію α-окисей черезъ ихъ предварительную гидратацію и переходъ въ гликолы.

Дѣйствіе хлористаго свинца на α-окиси при 200°.

Мнѣ удалось найти условія, въ которыхъ болѣе наглядно можно было сравнивать склонности α-гликоловъ и α-окисей къ образованію алдегидовъ и кетоновъ.

Окись триметилэтилена при продолжительномъ нагрѣваніи при 200° осталась неизмѣненной, но въ присутствіи хлористаго свинца она изомеризовалась въ метилизопропилкетонъ.

Въ тѣхъ же условіяхъ триметилэтиленгликолъ почти не измѣнился и кетона совершенно не образовалось.

5 гр. окиси триметилэтилена т. к. 74°—75°, въ которой не было примѣси хлоропродуктовъ, нагрѣвались въ іенской трубкѣ съ 6 гр.

сухого хлористаго свинца при 200° въ продолженіе 4 часовъ. Жидкость нѣсколько пожелтѣла и при вскрытіи трубки можно было наблюдать алдегидный запахъ. Качественными реакціями обнаружено присутствіе алдегида, образовавшагося, очевидно, насчетъ примѣси къ окиси триметилэтилена окиси несимметричнаго метилэтилэтилена. При перегонкѣ жидкость начала кипѣть какъ окись при 75°, но затѣмъ температура кипѣнія поднялась и до 110° еще не все перегналось. Большая часть перегналась при 87°—95°. Весь перегонъ до 110° былъ обработанъ водой при 100°, при этомъ полнаго растворенія не произошло и при отгонкѣ съ водой перешелъ легкоподвижный слой, который былъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и перегонялся при 87°—95° въ количествѣ болѣе одного грамма. По запаху его можно было признать за метилизопропилкетонъ съ примѣсью алдегида и, съ двусѣрнистою щелочью, онъ далъ кристаллическое соединеніе. Былъ сдѣланъ контрольный опытъ на полноту растворенія въ водѣ при 100° употребленной для опыта окиси, при чемъ она растворилась нацѣло.

Одновременно и въ той же печкѣ нагрѣвались 6 гр. триметилэтиленгликола т. к. 176°—178°, полученные изъ окиси и также не содержащіе примѣси хлоропродуктовъ, съ 6 гр. того же хлористаго свинца. Гликолъ немного пожелтѣлъ, но при перегонкѣ ни одной капли не перегналось ранѣе 170°, почти все перешло при 176°—178°. Въ остаткѣ получилось незначительное количество смолистаго продукта. Первыя капли при перегонкѣ не давали алдегидныхъ реакцій и по запаху совершенно не напоминали метилизопропилкетона.

Еще нагляднѣе эта разница въ легкости перехода въ алдегидъ сказалась при окиси изобутилена и изобутиленгликолѣ. Они нагрѣвались одновременно въ тѣхъ же условіяхъ. Температура нагрѣванія доходила до 210°.

Для опыта взято было 4 гр. окиси изобутилена т. к. 50°,5—51°,5 съ 5 гр. хлористаго свинца и 5 гр. изобутиленгликола т. к. 176°—178° съ 5 гр. хлористаго свинца. Обѣ жидкости послѣ нагрѣванія пожелтѣли. При перегонкѣ гликолъ началъ кипѣть около 170° и до 178° перегнался весь за исключеніемъ нѣсколькихъ смолистыхъ капель. Въ первыхъ капляхъ перегона нельзя было реакціями обнаружить алдегида. Окись изобутилена въ описанныхъ условіяхъ почти вся изомеризовалась въ алдегидъ, такъ какъ послѣ нагрѣванія отогнанная жидкость, дававшая рѣзко алдегидныя реакціи, не соединилась съ водой при 100° и высушенная хлористымъ кальціемъ кипѣла въ количествѣ болѣе 2 гр. при 61°—68°.

Натура изомаслянаго алдегида была установлена обычными реакціями полимеризаціи его подъ вліяніемъ крѣпкой сѣрной кислоты и окисленіемъ алдегида влажною окисью серебра.

При анализѣ серебряной соли получено:

0,3854 гр. серебряной соли дали при прокаливаніи 0,2128 гр. серебра.

	Найдено:	Вычислено для $C_4H_7O_2Ag$.
Ag	55,22%	55,35%

Изъ приведенныхъ опытовъ очевидно, что въ тѣхъ условіяхъ, въ которыхъ α-окиси могутъ изомеризоваться въ алдегиды и кетоны, соотвѣтственные гликолы остаются почти неизмѣненными и незначительное ихъ измѣненіе и осмоленіе вызывается какимъ-то инымъ процессомъ, а не склонностью ихъ разлагаться на алдегиды или кетоны и воду.

Остается еще одно возраженіе противъ взгляда, что α-окиси могутъ подъ вліяніемъ реагентовъ и температуры изомеризоваться, не переходя предварительно въ гликолы.

Можно допустить, что хлористый свинецъ, взятый мною для опытовъ, заключалъ незначительное количество влажности и, при нагрѣваніи его съ окисями, происходила гидратація окиси и образующіеся гликолы, въ моментъ ихъ образованія, болѣе способны къ реакціи разложенія на алдегиды или кетоны и воду. Подобное возраженіе можно устранить разборомъ нѣкоторыхъ литературныхъ данныхъ.

Бутлеровъ и Осокинъ[1]) дѣйствіемъ цинкэтила на моноіодгидринъ этиленгликола $CH_2OH—CH_2J$ получили вторичный бутиловый спиртъ $CH_3—CHOH—CH_2—CH_3$. Эту реакцію пытались объяснять Каширскій[2]), а затѣмъ Шаронъ и Пэ-Сай[3]).

Какъ Каширскій такъ и французскіе химики объясняютъ, что вторичный бутиловый спиртъ образовался у Бутлерова и Осокина на счетъ реакціи цинкэтила съ уксуснымъ алдегидомъ.

Теперь на основаніи моей работы можно возстановить весь ходъ реакціи Бутлерова и Осокина:

---

[1]) Lieb. Ann. 145, 263.

[2]) Ж. Р. Х. О. 13, 74.

[3]) C. R. 130, 1408.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2J \end{array} + Zn(C_2H_5)_2 = \begin{array}{l} CH_2OZnC_2H_5 \\ | \\ CH_2J \end{array} + C_2H_6$$

$$\begin{array}{l} CH_2OZnC_2H_5 \\ | \\ CH_2J \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} > O + JZnC_2H_5$$

Послѣдняя реакція обратимая, такъ какъ Блэзъ [1]), при дѣйствіи броммагнійэтила $BrMgC_2H_5$ на окись этилена и затѣмъ разложеніемъ продукта реакціи водой, получилъ монобромгидринъ этиленгликола $CH_2OH - CH_2Br$.

Образовавшаяся при реакціи Бутлерова и Осокина окись этилена, подъ вліяніемъ іодистаго цинка [2]), изомеризовалась въ уксусной алдегидъ. Далѣе происходитъ уже обычная реакція синтеза вторичнаго бутиловаго спирта при дѣйствіи цинкэтила на уксусный алдегидъ.

Въ данномъ случаѣ нельзя допускать гликола какъ промежуточнаго продукта, потому что въ присутствіи цинкэтила ничтожные слѣды воды должны были исчезнуть.

Съ этой точки зрѣнія можно объяснять цѣлый рядъ фактовъ.

Виноградовъ [3]), дѣйствіемъ цинкметила на бромангидридъ моноброуксусной кислоты $CH_2BrCOBr$, получилъ метилизопропилкарбинолъ $CH_3.CHOH.CH(CH_3)_2$.

Каширскій [4]), при дѣйствіи цинкметила на бромангидридъ α-бромпропіоновой кислоты $CH_3CHBrCOBr$, получилъ диметилизопропилкарбинолъ $(CH_3)_2COH.CH(CH_3)_2$.

Точно также, при дѣйствіи цинкметила на бромангидридъ α-бромизомасляной кислоты $(CH_3)_2CBrCOBr$, Каширскимъ полученъ пентаметилэтолъ $(CH_3)_2COHC(CH_3)_3$, а изъ бромангидрида α-броммасляной кислоты $CH_3CH_2CHBrCOBr$ имъ полученъ метилэтилизопропилкарбинолъ $\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} > COH.CH(CH_3)_2$.

Всѣ эти случаи отлично объясняются слѣдующими реакціями:

---

[1]) C. R. 134, 551.

[2]) Іодистый цинкъ могъ образоваться въ самомъ началѣ реакціи, такъ какъ моноіодгидринъ этиленгликола легко разлагается съ выдѣленіемъ іодистаго водорода и слѣды іодистаго водорода, вѣроятно, всегда растворены въ іодгидринѣ.

[3]) Ж. Р. Х. О. 9, 225.

[4]) Ж. Р. Х. О. 13, 81.

$$\begin{matrix} Br \\ | \\ C=O \\ | \\ CBr \\ / \ \backslash \\ R \quad R' \end{matrix} + 2Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_3 \ CH_3 \\ \backslash \ / \\ C-O-ZnCH_3 \\ | \\ CBr \\ / \ \backslash \\ R \quad R' \end{matrix} + ZnBrCH_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \ CH_3 \\ \backslash \ / \\ C-O-ZnCH_3 \\ | \\ CBr \\ / \ \backslash \\ R \quad R' \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \ CH_3 \\ \backslash \ / \\ C \\ | \!>\! O \\ C \\ / \ \backslash \\ R \quad R' \end{matrix} + ZnBrCH_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \ CH_3 \\ \backslash \ / \\ C \\ | \!>\! O \\ C \\ / \ \backslash \\ R \quad R' \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH_3R \\ \backslash | / \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ R' \end{matrix} \text{ или } \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C \\ / | \backslash \\ R \ R' CH_3 \end{matrix}$$

Изомеризація окиси въ алдегидъ или кетонъ происходитъ подъ вліяніемъ бромистаго цинка, который въ небольшомъ количествѣ можетъ находится и при началѣ реакціи.

Когда R и R′ будутъ атомами водорода, то промежуточной окисью должна образоваться окись изобутилена, которая изомеризуется въ изомасляный алдегидъ, какъ это должно быть въ случаѣ Виноградова.

Далѣе синтезъ вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ происходитъ при дѣйствіи бромцинкметила или цинкметила на алдегиды и кетоны:

$$\begin{matrix} CH_3CH_3R \\ \backslash | / \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ R' \end{matrix} + BrZnCH_3 = \begin{matrix} CH_3CH_3R \\ \backslash | / \\ C \\ | \\ C-O-ZnBr \\ / \ \backslash \\ R' \quad CH_3 \end{matrix}$$

Къ этой же котегоріи фактовъ нужно отнести работу И. В. Богомольца [1]), который наблюдалъ образованіе пентаметилэтола изъ хлорангидрида трихлороуксусной кислоты и диметилизопропилкар-

[1]) Ж. Р. Х. О. 13, 402.

бинола изъ хлорангидрида дихлороуксусной кислоты при дѣйствіи цинкметила.

Еслибы приведенныя здѣсь реакціи шли нормально безъ перегруппировокъ, то изъ хлораля при дѣйствіи цинкметила долженъ бы былъ образоваться пинаколиновый спиртъ, между тѣмъ Рицца [1]) получилъ въ этомъ случаѣ диметилизопропилкарбинолъ, что опять находитъ себѣ объясненіе въ вышеуказанной схемѣ:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C=O \\ | \\ C \\ Cl\ Cl\ Cl \end{array} + Zn(CH)_3 = \begin{array}{c} H\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C-OZnCH_3 \\ | \\ C \\ Cl\ Cl\ Cl \end{array} = \begin{array}{c} H\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |>O \\ C \\ Cl\quad Cl \end{array} + Zn<\begin{array}{l} Cl \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |>O \\ C \\ Cl\quad Cl \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{c} H\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |>O \\ C \\ CH_3\ CH_3 \end{array} + ZnCl_2$$

$$\begin{array}{c} H\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |>O \\ C \\ CH_3\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ CH_3\ CH_3 \end{array} + Zn<\begin{array}{l} Cl \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C-OZnCl \\ | \\ CH \\ CH_3\ CH_3 \end{array}$$

Для приведенной схемы еще нельзя установить послѣдовательность отдѣльныхъ фазъ.

Разобранные случаи ненормальнаго образованія вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ отчасти были разъяснены уже Каширскимъ, который руководился подобной же схемой. Она не могла сдѣлаться общепринятой за отсутствіемъ фактической почвы.

Каширскому возражалъ И. В. Богомолецъ [2]). Главное возраженіе Богомольца заключалось въ томъ, что фактически не доказано, чтобы окиси могли изомеризоваться въ алдегиды и кетоны. Это возраженіе устраняется вышеизложеннымъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 14, 99.

[2]) Ж. Р. Х. О. 13, 395.

Второе возраженіе состояло въ томъ, что неизвѣстно случая, чтобы кетонъ съ цинкорганическимъ соединеніемъ давалъ третичный спиртъ. Для той схемы, какъ теперь я ее даю, нѣтъ надобности представлять, что реагируетъ цинкорганическое соединеніе съ кетономъ. Что же касается реакціи моногалоидцинкорганическихъ соединеній съ кетонами, то въ этомъ отношеніи теперь, послѣ работъ Гриньяра и послѣ аналогіи, проведенной между магній- и цинкорганическими соединеніями, наврядъ-ли можно сомнѣваться.

Третье возраженіе Богомольца было основано на случаѣ Виноградова, который при дѣйствіи цинкметила на бромангидридъ бромуксусной кислоты получилъ кромѣ метилизопропилкарбинола также ацетонъ и метилэтилкетонъ. Образованіе послѣдняго кетона Виноградовымъ не достаточно хорошо установлено, но вообще образованіе кетоновъ могло явиться результатомъ побочныхъ реакцій или вслѣдствіе недостаточнаго количества цинкметила или недостаточнаго времени для того, чтобы закончилась реакція. По сравненію съ выходомъ спирта, Виноградовъ получилъ незначительное количество кетоновъ.

Я не вижу другихъ возможныхъ возраженій противъ приведеннаго мною объясненія разобранныхъ реакцій и другого удовлетворительнаго объясненія для нихъ, повидимому, нѣтъ.

Признаніе α-окисей, какъ промежуточныхъ продуктовъ, для разобранныхъ реакцій, является для меня лучшимъ подтвержденіемъ, что *α-окиси подъ вліяніемъ галоидныхъ соединеній цинка сами по себѣ, не переходя предварительно въ гликолы и легче, чѣмъ соотвѣтственные гликолы, изомеризуются въ алдегиды и кетоны.*

Изомеризація α-окисей подъ вліяніемъ хлористаго свинца происходитъ при температурахъ, когда соотвѣтственный гликолъ еще не разлагается на алдегидъ или кетонъ и воду.

Я думаю, что α-гликолы распадаются на алдегиды или кетоны и воду, переходя черезъ α-окиси. Утверждать это нельзя за отсутствіемъ фактовъ. Недавно появилось нѣсколько работъ, касающихся этого предмета.

Эрленмейеръ младшій [1]) въ доказательство взгляда, что α-гликолы распадаются сперва на α-окиси и воду, приводитъ работу Цинке, въ которой показано, что фенилэтиленгликолъ превращался въ окись. Эрленмейръ младшій не даетъ указанія, гдѣ эта работа Цинке

[1]) Lieb. Ann. 316, 80.

помѣщена, но если только онъ ссылается на работу Цинке въ Либиховскихъ Анналахъ, томъ 216, стр. 298, то это просто недоразумѣніе. Самъ Цинке признаетъ, что изъ гликола подъ вліяніемъ сѣрной кислоты у него получился эфиръ, а не окись, что очевидно на основаніи температуры кипѣнія полученнаго Цинке ангидрида. Всѣ α-окиси кипятъ гораздо ниже соотвѣтственныхъ гликоловъ, а у Цинке получилось какъ разъ обратное.

Монтаньи [1]), путемъ исключенія возможныхъ объясненій для перехода гидробензоина $C_6H_5CHOHCHOHC_6H_5$ въ дифенилуксусный алдегидъ, приходитъ къ заключенію, что остается возможнымъ только объясненіе черезъ α-окись.

Либенъ [2]), противъ взгляда на распаденіе α-гликоловъ черезъ окиси, выставляетъ отрицательный фактъ, что никогда еще при отщепленіи воды отъ α-гликоловъ не получали α-окисей. Въ сущности мнѣніе Либена является повтореніемъ мнѣнія Е. Е. Вагнера [3]), которому можетъ быть и самъ Вагнеръ не придаетъ въ настоящее время особеннаго значенія.

Если принимать во вниманіе этотъ отрицательный фактъ, то нельзя давать никакого объясненія для реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ α-гликоловъ, потому что и противъ обычно принимаемаго объясненія черезъ непредѣльные спирты съ гидроксильной группой у двойной связи можно выставить тотъ же отрицательный фактъ, такъ какъ эти непредѣльные спирты тоже не получались еще изъ α-гликоловъ. Противъ такого мнѣнія является возраженіе, что непредѣльные спирты съ гидроксиломъ у двойной связи, судя по ихъ свойствамъ, вообще не могутъ быть получены въ условіяхъ разложенія α-гликоловъ, но совершенно то же я могу сказать и относительно α-окисей.

Типичныя α-окиси не могутъ получаться въ кислой средѣ, а до сихъ поръ наблюдаемое распаденіе α-гликоловъ всегда производилось въ кислой средѣ.

Разложеніе α-гликоловъ въ щелочной или нейтральной средѣ можетъ только служить фактомъ въ пользу или противъ мнѣнія, что образованіе алдегидовъ и кетоновъ изъ α-гликоловъ идетъ черезъ α-окиси.

---

[1]) Rec. tr. ch. Pays-Bas. 21, 34.
[2]) Mon. f. Ch. 23, 64.
[3]) Ж. Р. Х. О. 27, 248.

*

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

321. О механизмѣ изомеризаціи α-окисей.

К. Красускаго.

Толкованіе реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ черезъ гликолы укрѣпилось въ наукѣ благодаря удачному, хотя фактически и не доказанному, объясненію образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ α-гликоловъ.

Бейеръ [1]) объяснилъ эту реакцію посредствомъ отщепленія воды отъ гликола и затѣмъ присоединенія ея къ непредѣльному спирту въ другомъ направленіи:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

Экспериментальнымъ путемъ такое объясненіе не доказано, потому что при реакціи не выдѣлено ни одного изъ промежуточныхъ продуктовъ, но и съ точки зрѣнія общихъ соображеній можно выставить противъ него возраженіе.

Можно считать установленнымъ фактомъ, что въ спиртахъ и въ галоидангидридахъ спиртовъ одинъ и тотъ же порядокъ отщепленія воды и галоидоводородной кислоты. Такъ, напримѣръ, будемъ-ли мы отщеплять воду отъ третичнаго амиловаго спирта или галоидоводородную кислоту отъ галоидангидрида третичнаго амиловаго спирта, получится въ обоихъ случаяхъ одинъ и тотъ же углеводородъ—триметилэтиленъ съ примѣсью несимметричнаго метилэтилэтилена, т. е. склонность къ отщепленію атома водорода опредѣляется не натурой того атома или радикала, съ которымъ этотъ атомъ водорода уходитъ, а типомъ соединенія.

Такъ какъ при отщепленіи галоидоводородной кислоты отъ моногалоидгидриновъ α-гликоловъ образуются α-окиси, а не непредѣльные спирты, то естественно полагать, что α-окиси будутъ являться также непосредственнымъ продуктомъ отщепленія воды отъ α-гликоловъ.

---

[1]) Berl. Ber. 3, 71.

Послѣ того какъ α-окиси перестали быть только предполагаемыми веществами при изомеризаціонныхъ процессахъ и послѣ того какъ показано, что они сами способны изомеризоваться, явилась потребность сдѣлать попытку объяснить превращеніе α-окисей въ алдегиды и кетоны.

Это превращеніе не происходитъ для чистой окиси тетраметилэтилена при 200°, не смотря на то, что эта окись болѣе другихъ способна къ изомеризаціи въ присутствіи нѣкоторыхъ реагентовъ. Поэтому, не раздѣляя мнѣнія о самоизомеризаціи α-окисей, я пытался объяснить эти превращенія рядомъ послѣдовательныхъ реакцій соединенія и разложенія.

Раньше чѣмъ перейти къ нимъ, я изложу свой общій взглядъ на α-окиси.

Вюрцъ [1]), открывшій первую органическую α-окись—окись этилена, изучилъ ея важнѣйшія реакціи. Онъ указалъ на характерную способность окиси этилена соединяться съ водой, съ бромомъ и съ хлористымъ водородомъ.

Кромѣ того Вюрцъ открылъ, что окись этилена изъ воднаго раствора хлористаго магнія вытѣсняетъ водную окись магнія. Выдѣленіе водной окиси металла при дѣйствіи окиси этилена Вюрцъ наблюдалъ также для хлористыхъ солей алюминія, желѣза, мѣди.

Указанныя реакціи дали поводъ Вюрцу проводить аналогію между окисью этилена и окисями двуэквивалентныхъ металловъ. Эта аналогія привела Вюрца къ заключенію, что окись этилена нужно считать органическимъ основаніемъ.

Дальнѣйшее изученіе аналоговъ окиси этилена, произведенное Озеромъ [2]) для окиси пропилена и въ особенности А. П. Эльтековымъ [3]), изслѣдовавшимъ цѣлый рядъ α-окисей, показало, что свойства окиси этилена у аналоговъ ея не только повторяются, но проявляются еще въ большей степени. Такъ, напримѣръ, окиси изобутилена, триметилэтилена и тетраметилэтилена присоединяютъ воду при комнатной температурѣ, выдѣляя значительное количество тепла, тогда какъ для присоединенія воды къ окиси этилена и пропилена требуется нагрѣваніе.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 69, 317 и 355.
[2]) Lieb. Ann. Spl. B. 1, 255.
[3]) Ж. Р. Х. О. 14, 355.

Эльтековъ указалъ на вліяніе изомеріи α-окисей при реакціи присоединенія воды. Окиси съ третичнымъ углероднымъ атомомъ въ составѣ энергичнѣе присоединяютъ воду. Точно также Эльтековъ нашелъ, что вѣсъ частицы окиси вліяетъ на реакцію присоединенія воды. При одинаковомъ строеніи окисныхъ группъ, α-окиси присоединяютъ воду тѣмъ легче, чѣмъ меньше частичный вѣсъ.

Надо думать, что та же зависимость будетъ наблюдаться при соединеніи α-окисей съ галоидами и кислотами.

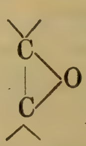
Я пробовалъ присоединять бромъ къ окисямъ изобутилена и триметилэтилена. Онѣ реагировали съ трескомъ подобно непредѣльнымъ соединеніямъ, не смотря на охлажденіе смѣсью снѣга съ солью, тогда какъ окись этилена въ тѣхъ же условіяхъ реагируетъ съ бромомъ менѣе энергично и нужно ждать нѣкоторое время, чтобы реакція произошла.

Такимъ образомъ, если признавать, какъ Вюрцъ, окись этилена органическимъ основаніемъ, то окиси изобутилена, триметилэтилена и тетраметилэтилена нужно признать гораздо болѣе сильными основаніями.

Этотъ взглядъ на органическія α-окиси былъ болѣе распространеннымъ и еще недавно Ройтнеръ [1]) въ доказательство основныхъ свойствъ окиси этилена приводилъ реакцію окиси этилена на кристаллическій хлористый кальцій съ образованіемъ извести и монохлоргидрина этиленгликола.

Насколько мнѣ извѣстно, Бамбергеръ [2]) первый высказался противъ взгляда на α-окиси, какъ на органическія основанія.

Способность присоединять кислоты онъ приписываетъ согласно теоріи Бейера натяженію въ трехчленномъ кольцѣ α-окисей:



Впрочемъ, послѣдній взглядъ на α-окиси не является новымъ и В. Мейеръ [3]) высказывалъ его еще ранѣе.

Бредигъ и Усовъ [4]), опредѣливъ, что водный растворъ окиси этилена при 25° не обладаетъ свойствомъ электропроводности, сдѣ-

---

[1]) Mon. für. Chem. 15, 665.
[2]) Berl. Ber. 26, 1836, примѣчаніе.
[3]) Berl. Ber. 23, 616.
[4]) Zeitschr. Electroch. 3, 117.

лали заключеніе на основаніи общихъ представленій о силѣ основанія съ точки зрѣнія электролитической теоріи диссоціаціи, что окись этилена очень слабое основаніе.

Свойство окиси этилена вытѣснять изъ водныхъ растворовъ солей водныя окиси металловъ они объясняютъ на основаніи закона Бертолета, когда одно изъ дѣйствующихъ веществъ выдѣляется изъ сферы реакціи.

Бредигъ и Усовъ, повидимому, не знали о взглядѣ Бамбергера на α-окиси.

Точно также я давно уже держался подобнаго взгляда на α-окиси и не зналъ о работѣ Бредига и Усова, потому что она была напечатана въ спеціальномъ журналѣ по электрохиміи и при томъ въ статьѣ подъ заглавіемъ: «Электролитъ-ли ацетиленъ». Въ протокольной замѣткѣ [1]) я не высказалъ этого взгляда только благодаря конспективному характеру моей замѣтки, но у меня были нѣсколько иныя соображенія противъ полной аналогіи, проведенной Вюрцемъ между окисью этилена и окисями двуэквивалентныхъ металловъ, и наблюденіе Бредига объ отсутствіи электропроводности у воднаго раствора окиси этилена только съ одной стороны можетъ служить возраженіемъ противъ указанной Вюрцемъ аналогіи.

Окись этилена, растворяясь въ водѣ, при комнатной температурѣ не образуетъ гидрата, т. е. гликола. Для образованія его требуется нагрѣваніе окиси этилена съ водой, поэтому въ опытѣ Бредига былъ случай раствора окиси этилена въ водѣ, а не гидрата ея, какъ это всегда бываетъ при испытаніи электропроводности воднаго раствора окисей металловъ. Поэтому для устраненія съ этой стороны аналогіи между органическими α-окисями и окисями металловъ нужно было испытать электропроводность воднаго раствора гидратовъ органическихъ α-окисей, т. е. гликоловъ.

Мною были испытаны пропиленгликолъ, изобутиленгликолъ, триметилэтиленгликолъ и пинаконъ. Водные растворы ихъ обладали при 20° столь незначительной электропроводностью, что обыкновеннымъ способомъ по методу Кольрауша она почти не обнаруживается.

Итакъ, гидраты органическихъ α-окисей, въ противоположность растворимымъ въ водѣ гидратамъ металлическихъ окисловъ, не электролиты.

Другое существенное различіе заключается въ образованіи соли. Окислы металловъ въ сухомъ состояніи не реагируютъ съ галоидо-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 85.

водородными кислотами и образованіе какъ основныхъ, такъ и среднихъ солей происходитъ въ водной средѣ. При избыткѣ кислоты образуются обыкновенно среднія соли посредствомъ реакціи обмѣннаго разложенія. Въ реакцію вступаетъ гидратъ окиси металла:

$$Me(OH)_2 + 2HCl = MeCl_2 + 2H_2O$$

Сухія органическія α-окиси реагируютъ съ сухими кислотами; при этомъ образуются при низкихъ температурахъ только аналоги основныхъ солей напр: монохлоргидрины α-гликоловъ $> COH - CCl <$. Чтобы получить изъ нихъ полный хлорангидридъ гликола $> CCl - CCl <$ т. е. аналогъ средней соли, требуются особыя спеціальныя условія какъ-то: высокая температура, очень крѣпкая кислота и т. д. да и то это осуществимо только въ исключительныхъ случаяхъ.

Такимъ образомъ реакція замѣщенія гидроксильной группы остаткомъ кислоты какъ для гидратовъ органическихъ α-окисей т. е. α-гликоловъ, такъ и для моногалоидгидриновъ α-гликоловъ идетъ по общему типу замѣщенія галоидомъ гидроксильной группы въ органическихъ соединеніяхъ.

Непосредственное дѣйствіе сухой кислоты на органическую α-окись выражается уравненіемъ:

$$RO + HCl = ROHCl$$

Итакъ, различіе въ дѣйствіи кислотъ на металлическія окиси и на органическія α-окиси заключается въ томъ, что металлическія окиси реагируютъ въ видѣ гидратовъ посредствомъ реакціи обмѣннаго разложенія, а органическія α-окиси непосредственно присоединяютъ кислоту.

Совершенно подобное же различіе въ реакціи наблюдается и при вытѣсненіи трудно растворимыхъ водныхъ окисей металловъ изъ воднаго раствора ихъ солей.

При вытѣсненіи посредствомъ металлическихъ окисловъ, реагируютъ водныя окиси металловъ посредствомъ реакціи двойного обмѣна.

При вытѣсненіи водныхъ окисей металловъ посредствомъ органическихъ α-окисей, происходитъ присоединеніе къ органической окиси кислоты, образовавшейся на счетъ гидролиза соли.

Еще Вюрцъ показалъ, что при вытѣсненіи водныхъ окисей металловъ изъ воднаго раствора хлористыхъ солей магнія, желѣза, алюминія и мѣди посредствомъ окиси этилена, послѣдняя превращается въ монохлоргидринъ этиленгликола. При этой реакціи нельзя

приписывать дѣйствіе гидрату органической окиси, потому что въ тѣхъ же условіяхъ α-гликолы не вытѣсняютъ водныхъ окисей металловъ изъ воднаго раствора солей и не образуютъ моногалоидгидриновъ α-гликоловъ.

Мои опыты вытѣсненія водныхъ окисей изъ воднаго раствора тѣхъ же солей, а также изъ воднаго раствора хлористаго цинка посредствомъ окисей изобутилена и триметилэтилена привели къ такому же результату. Получены монохлоргидрины изобутиленгликола и триметилэтиленгликола.

Реакцію вытѣсненія водной окиси или основной соли желѣза изъ воднаго раствора хлорнаго желѣза можно рекомендовать какъ качественную реакцію на α-окиси. Надо только имѣть въ виду, что необходимо предварительно усреднить крѣпкій водный растворъ хлорнаго желѣза до появленія осадка, а затѣмъ къ профильтрованному и охлажденному раствору прилить при взбалтываніи такой же объемъ окиси. Иногда тотчасъ же происходитъ выпаденіе осадка и вся масса сплошь застываетъ, иногда же приходилось дать постоять смѣси нѣкоторое время при комнатной температурѣ. Для хлористаго цинка эта реакція съ органическими окисями лучше идетъ въ спиртовомъ растворѣ.

Нѣсколько мѣсяцевъ тому назадъ Вокеръ [1]), не зная о приведенномъ выше взглядѣ Бредига, высказался тоже противъ основныхъ свойствъ окиси этилена. Онъ отрицаетъ солеобразный характеръ продуктовъ присоединенія кислоты къ окиси этилена, потому что водные растворы ихъ обладаютъ нормальнымъ пониженіемъ температуры замерзанія и ничтожной электропроводностью.

Итакъ, съ нѣсколькихъ сторонъ независимо другъ отъ друга выставлены были доказательства противъ основныхъ свойствъ органическихъ α-окисей и, такимъ образомъ, необходимо принять, что аналогія между органическими и металлическими окисями, выставленная Вюрцемъ, была чисто внѣшняя.

Причину характерныхъ особенностей органическихъ α-окисей нужно искать въ ихъ строеніи, на что обратили уже вниманіе В. Мейеръ и Бамбергеръ.

Трехчленное кольцо α-окисей, подобно триметилену, является причиной сильно выраженной въ нихъ склонности къ реакціямъ присоединенія.

Органическія окиси съ пятичленнымъ кольцомъ, какъ, напримѣръ, γ-окиси, очень мало склонны къ реакціямъ присоединенія.

---

[1]) Berl. Ber. 34, 4117.

Поэтому присоединеніе кислотъ къ α-окисямъ слѣдуетъ разсматривать какъ обычныя реакціи присоединенія органическими соединеніями, причемъ реакція эта для α-окисей происходитъ энергичнѣе, чѣмъ для многихъ непредѣльныхъ органическихъ соединеній. Становясь на эту точку зрѣнія естественно допустить, что органическія α-окиси, какъ и соединенія съ двойной связью, могутъ присоединять кислоты въ различныхъ направленіяхъ.

Такой взглядъ на α-окиси былъ у меня при моемъ февральскомъ докладѣ 1900 года [1]). Это же было высказано мною въ отвѣтѣ Михаэлю [2]).

Порядокъ присоединенія кислотъ къ органическимъ α-окисямъ очень мало изслѣдованъ.

В. В. Марковниковъ [3]) присоединялъ хлористый водородъ къ окиси пропилена и пришелъ къ заключенію, что соединеніе идетъ по слѣдующему уравненію:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ |{>}O \\ CH_2 \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Вполнѣ аналогично прошла у меня реакція присоединенія хлористаго водорода къ окисямъ изобутилена и триметилэтилена.

Въ 15 гр. окиси изобутилена т. к. 50°—50°,5 при 750 мм. давленія, охлажденной ледяной водой, пропускался медленный токъ сухого хлористаго водорода. Когда газъ болѣе не поглощался, то, для удаленія избытка хлористаго водорода, въ холодную жидкость прибавлялся по кусочкамъ ледъ, а затѣмъ она была разбавлена холодной водой и усреднена слабымъ растворомъ соды. Продукты реакціи были обработаны эфиромъ и эфирный растворъ сушился поташомъ. Послѣ отгонки эфира получено 18 гр. сухого масла, которое послѣ нѣсколькихъ перегонокъ кипѣло въ количествѣ 14 гр. при 125°—130° и 1,5 гр. кипѣло выше. При перегонкахъ замѣчалось нѣкоторое выдѣленіе хлористаго водорода.

Фракція 125°—130° была обработана воднымъ растворомъ ѣдкаго кали и затѣмъ порошковатымъ ѣдкимъ кали. Получено 6 гр. окиси

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 86.

[2]) J. pract. Ch. 64, 391 (Neue Folge).

[3]) Ж. Р. Х. О. 8, 22 и C. R. 81, 729.

изобутилена т. к. 50°,5—51° при 760 мм. давленія. Окись съ водой дала гликолъ т. к. 176°—178°.

На основаніи этого опыта я сдѣлалъ заключеніе, что главнымъ продуктомъ присоединенія хлористаго водорода къ окиси изобутилена получается тотъ же монохлоргидринъ изобутиленгликола, который получается при соединеніи хлорноватистой кислоты съ изобутиленомъ (т. к. 126°—128°) и слѣдовательно присоединеніе хлористаго водорода къ окиси изобутилена совершается преимущественно по уравненію:

$$(CH_3)_2\overset{|}{C}\!>\!O\!\!-\!\!\overset{|}{CH_2} + HCl = (CH_3)_2COH\!-\!CH_2Cl$$

Черезъ полтора года послѣ того, какъ этотъ результатъ былъ опубликованъ мною [1]), появилась статья [2]) Михаэля, который повторилъ опытъ присоединенія хлористаго водорода къ окиси изобутилена. Михаэль пропускалъ хлористый водородъ въ эфирный растворъ окиси изобутилена. Михаэль принимаетъ, что полученный имъ монохлоргидринъ состоялъ изъ смѣси двухъ изомеровъ. Большей части $^2/_3$ всего монохлоргидрина Михаэль приписываетъ строеніе $(CH_3)_2COHCH_2Cl$, остальную же часть $^1/_3$ хлоргидрина онъ принимаетъ за изомеръ $(CH_3)_2CClCH_2OH$, потому что подъ вліяніемъ воды $^1/_3$ полученнаго Михаэлемъ хлоргидрина разлагалась водой съ образованіемъ изомаслянаго алдегида.

Подтверждая мой выводъ о преимущественномъ направленіи реакціи присоединенія хлористаго водорода къ окиси изобутилена, Михаэль однако не имѣлъ достаточно данныхъ, чтобы сдѣлать заключеніе объ образованіи въ количествѣ $^1/_3$ изомера $(CH_3)_2CClCH_2OH$, потому что здѣсь съ одной стороны могли образоваться соединенія иного типа, чѣмъ монохлоргидрины изобутиленгликола, а съ другой стороны изомеръ $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ также при нѣкоторыхъ условіяхъ разлагается водой съ образованіемъ изомаслянаго алдегида. Михаэлемъ не указано, въ какихъ условіяхъ происходило у него разложеніе водой хлоргидрина.

Присоединеніе хлористаго водорода къ окиси триметилэтилена я производилъ въ двухъ различныхъ условіяхъ.

Въ избытокъ продажной крѣпкой хлористоводородной кислоты, охлажденной снѣговой водой, прибавлялась по каплямъ окись три-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 84.

[2]) J. pract. Chem. 64, 105.

метилэтилена. Продукты реакціи извлекались и очищались какъ при опытѣ соединенія хлористаго водорода съ окисью изобутилена. Изъ 11 гр. окиси т. к. 75° получено 11 гр. сухого масла, которое послѣ нѣсколькихъ перегонокъ распалось на фракціи:

1) До 139° . . . . 2 гр.
2) 140°—145° . . . . 6 »
3) 145°—160° . . . . 1,5 »

Въ другомъ опытѣ сухой газообразный хлористый водородъ пропускался въ 10 гр. окиси триметилэтилена, растворенной въ 75 гр. сухого эфира. Продукты реакціи выдѣлялись какъ и въ предыдущихъ опытахъ. Получено 13 гр. сухого масла, которое послѣ нѣсколькихъ перегонокъ распалось на фракціи:

1) До 139° . . . . 3 гр.
2) 139°—144° . . . . 8 »

При обработкѣ ѣдкимъ кали вторыхъ фракцій обоихъ опытовъ, получена въ обоихъ случаяхъ окись триметилэтилена т. к. 74°—76° съ выходомъ нѣсколько меньшимъ, чѣмъ изъ монохлоргидрина триметилэтилена, полученнаго присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ триметилэтилену.

На основаніи перваго опыта можно сдѣлать заключеніе, что крѣпкіе водные растворы кислотъ дѣйствуютъ на α-окиси, образуя преимущественно продукты присоединенія кислоты къ α-окиси, присоединеніе же воды съ образованіемъ гликола если и происходитъ, то въ сравнительно незначительномъ количествѣ.

На основаніи второго опыта можно заключить, что при присоединеніи хлористаго водорода къ окиси триметилэтилена получается главнымъ продуктомъ монохлоргидринъ триметилэтилена, который образуется при соединеніи хлорноватистой кислоты съ триметилэтиленомъ. Такъ какъ главнымъ продуктомъ въ послѣднемъ случаѣ [1]) является изомеръ $(CH_3)_2COHCHClCH_3$, то преимущественное направленіе присоединенія хлористаго водорода къ окиси триметилэтилена можно выразить аналогично предыдущимъ случаямъ уравненіемъ:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |\!>O \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + HCl = \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ COH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 25.

Разобранные здѣсь случаи позволяютъ только сдѣлать выводъ, что *хлористый водородъ присоединяется къ α-окисямъ преимущественно въ направленіи образованія гидроксильной группы при наименѣе гидрогенизированномъ атомѣ углерода.*

Что же касается присоединенія кислоты къ α-окисямъ въ какомъ-нибудь другомъ порядкѣ, на что между прочимъ есть указаніе въ образованіи какихъ-то другихъ продуктовъ кромѣ главныхъ монохлоргидриновъ, получаемыхъ непосредственнымъ присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ этиленовымъ углеводородамъ, то вопросъ этотъ долженъ рѣшаться только путемъ болѣе тщательныхъ экспериментальныхъ изслѣдованій съ большими количествами вещества.

Если нельзя еще за отсутствіемъ фактовъ утверждать, что, кромѣ преобладающаго направленія, кислоты присоединяются къ α-окисямъ и по другимъ направленіямъ, то на основаніи болѣе изученнаго порядка отщепленія и присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ соединеніямъ, это можно предполагать съ большой степенью вѣроятности.

Для симметрически построенныхъ α-окисей теоретически возможны два направленія присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ, напр.:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ |\!>O \\ CH_2 \end{matrix} + HCl = 1)\ \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \qquad 2)\ \begin{matrix} CH_2-O-Cl \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Для несимметрично построенныхъ α-окисей теоретически возможны четыре направленія присоединенія кислотъ, напр:

$$\begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |\!>O \\ CH_2 \end{matrix} + HCl = 1)\ \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ COH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \quad 2)\ \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \quad 3)\ \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C-O-Cl \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \quad 4)\ \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2-O-Cl \end{matrix}$$

Итакъ, при соединеніи хлористаго водорода съ α-окисями могутъ получаться два типа соединеній: α-хлороспирты и хлорноватистые эфиры спиртовъ.

Произведенное мною изслѣдованіе [1]) разложенія α-хлороспиртовъ показало, что алдегиды и кетоны образуются изъ нихъ только въ томъ случаѣ, когда при разложеніи α-хлороспиртовъ кислота не удаляется изъ сферы реакціи и слѣдовательно является возможность образующейся α-окиси снова соединяться съ кислотой.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 287.

Реакція разложенія хлорноватистыхъ эфировъ сравнительно мало изучена, тѣмъ не менѣе имѣющіяся въ литературѣ данныя позволяютъ сдѣлать нѣкоторое заключеніе.

Шмидтъ и Гольдбергъ [1]) изслѣдовали продукты разложенія этиловаго эфира хлорноватистой кислоты, образующихся при взрывѣ эфира подъ водой. Первичными продуктами разложенія эфира оказались уксусный алдегидъ и хлористый водородъ. Слѣдовательно, реакцію разложенія эфира можно выразить уравненіемъ:

$$\begin{array}{ccl} O-Cl & & O \\ | & & \| \\ CH_2 & = & CH + HCl \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

В. Р. Тизенгольтъ любезно сообщилъ мнѣ свое неоконченное и ненапечатанное изслѣдованіе о разложеніи хлорноватистаго эфира изобутиловаго спирта. Хлорноватистый эфиръ изобутиловаго спирта былъ приготовленъ Тизенгольтомъ дѣйствіемъ хлорноватистонатріевой соли на изобутиловый спиртъ. При дѣйствіи спиртоваго ѣдкаго кали на чистый эфиръ, Тизенгольтъ получилъ хлористый калій и изомасляный алдегидъ. Изомасляный алдегидъ былъ отогнанъ и переведенъ въ изомасляную кислоту. Реакцію разложенія изобутиловаго эфира хлорноватистой кислоты, слѣдовательно, можно выразить уравненіемъ:

$$\begin{array}{ccccc} O-Cl & & O & & \\ | & & \| & & \\ CH_2 & & CH & & \\ | & = & | & & + HCl \\ CH & & CH & & \\ \diagup \diagdown & & \diagup \diagdown & & \\ CH_3 \; CH_3 & & CH_3 \; CH_3 & & \end{array}$$

Реакція разложенія хлорноватистыхъ эфировъ вторичныхъ спиртовъ еще не была произведена, но наврядъ ли можно сомнѣваться, что при разложеніи ихъ будутъ получаться кетоны по уравненію:

$$\begin{array}{ccccc} O-Cl & & O & & \\ | & & \| & & \\ CH & = & C & & + HCl \\ \diagup \diagdown & & \diagup \diagdown & & \\ CH_3 \; CH_3 & & CH_3 \; CH_3 & & \end{array}$$

Итакъ, алдегиды и кетоны при разложеніи хлорноватистыхъ эфировъ являются нормальными продуктами реакціи, тогда какъ

---

[1]) J. pract. Ch. [2] 19, 393 и 24, 106.

при разложеніи α-хлороспиртовъ алдегиды и кетоны образуются только въ спеціальныхъ условіяхъ, именно въ кислой средѣ, нормальными же продуктами разложенія α-хлороспиртовъ будутъ α-окиси, которыя, какъ показано выше [1]), могутъ изомеризоваться въ алдегиды и кетоны.

Для объясненія изомеризаціи α-окисей въ кислой средѣ я пользуюсь далѣе мыслью высказанной В. В. Марковниковымъ въ его сочиненіи [2]) «Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ», которая неоднократно уже съ успѣхомъ примѣнялась для объясненія изомеризаціонныхъ процессовъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ тѣ же самые элементы, которые были выдѣлены изъ частицы, входятъ снова въ составъ ея совершенно въ другомъ порядкѣ и, слѣдовательно, получается возможность съ помощью простыхъ реакцій, не измѣняя элементарнаго состава, измѣнять строеніе вещества. Та же мысль, нѣсколько измѣненная въ томъ отношеніи, что присоединеніе какихъ-либо элементовъ можетъ совершаться въ одномъ направленіи, а выдѣленіе тѣхъ же элементовъ совершается въ другомъ направленіи, была примѣнена къ объясненію изомеризаціи непредѣльныхъ углеводородовъ. Примѣняя теперь эту мысль къ явленію изомеризаціи α-окисей подъ вліяніемъ хлористаго водорода, можно представить реакцію образованія алдегидовъ и кетоновъ черезъ хлорноватистые эфиры:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ |\!>O \\ CH_2 \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_2—O—Cl \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + HCl$$

То обстоятельство, что при соединеніи α-окисей съ хлористымъ водородомъ получаются преимущественно α-хлороспирты, еще не можетъ служить возраженіемъ противъ высказаннаго взгляда.

Достаточно допустить образованіе минимальнаго количества хлорноватистаго эфира при соединеніи окиси съ хлористымъ водородомъ, чтобы всю реакцію въ подходящихъ условіяхъ направить въ сторону образованія алдегида или кетона.

Когда α-хлороспиртъ будетъ находиться въ состояніи диссоціаціи, будетъ разлагаться на окись и хлористый водородъ, которыя снова будутъ соединяться и процессъ этотъ будетъ повторяться непрерывно продолжительное время, то образованіе въ каждый моментъ незначительнаго количества хлорноватистаго эфира, разла-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 542.
[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 558.

гающагося далѣе на алдегидъ или кетонъ и хлористый водородъ, поведетъ къ образованію алдегидовъ или кетоновъ, которые уже не будутъ вступать въ реакцію и, такимъ образомъ, будутъ выходить изъ сферы воздѣйствія. Если кислота уводится изъ сферы реакціи, то продуктомъ разложенія α-хлороспирта является α-окись.

На основаніи сказаннаго должна существовать связь между способностью α-хлороспирта къ диссоціаціи и склонностью его къ реакціи образованія алдегидовъ или кетоновъ. Это соотношеніе долго занимало меня, но я не могъ его себѣ выяснить до тѣхъ поръ, пока Д. П. Коноваловъ не высказалъ въ частной бесѣдѣ мысли, что то, что легче присоединяется, легче и отщепляется, напр.: іодистый водородъ присоединяется легче хлористаго водорода къ этиленовымъ углеводородамъ и отщепленіе іодистаго водорода отъ іодангидридовъ спиртовъ происходитъ легче, чѣмъ хлористаго водорода отъ хлорангидридовъ спиртовъ.

Недавно та же мысль была высказана печатно Михаэлемъ [1]).

Повидимому эта законность стоитъ въ связи со способностью соединяющихся веществъ къ диссоціаціи. Температура начала диссоціаціи для іодистаго водорода гораздо ниже, чѣмъ для хлористаго водорода, поэтому присоединеніе іодистаго водорода къ этиленовому углеводороду можетъ совершаться при болѣе низкой температурѣ. Точно также продуктъ присоединенія іодистаго водорода къ этиленовому углеводороду диссоціируетъ при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ соотвѣтственный хлоропродуктъ, поэтому въ присутствіи веществъ, нейтрализующихъ кислоту, разложеніе іодангидридовъ спиртовъ идетъ при болѣе низкой температурѣ. Въ этомъ можно найти объясненіе, на первый взглядъ непонятному явленію, что то, что легче присоединяется, легче отщепляется.

Далѣе я пользуюсь мыслью Кнора [2]) и Е. Е. Вагнера, высказанной въ частной бесѣдѣ, что на двойную связь нельзя смотрѣть, какъ на стаціонарное состояніе вещества, что способность присоединенія двойной связью зависитъ отъ диссоціаціи связи. Эта диссоціація нѣсколько иная, чѣмъ какъ она обыкновенно принимается. При диссоціаціи двойной связи не нарушается цѣлостность частицы, потому что въ состояніе диссоціаціи приходитъ углеродъ только однимъ своимъ паемъ или одною связью.

Развитыя здѣсь представленія помогаютъ выяснить соотношеніе

---

[1]) Berl. Ber. 34, 4215.
[2]) Lieb. Ann. 293, 37.

между склонностью α-хлороспиртовъ къ диссоціаціи и легкостью образованія изъ нихъ алдегидовъ или кетоновъ.

Для примѣра возьму окись этилена и окись изобутилена и соотвѣтственные имъ α-хлороспирты.

Присоединеніе хлористаго водорода къ окиси изобутилена происходитъ болѣе энергично, чѣмъ для окиси этилена. Прямого сравненія въ этомъ отношеніи еще не было сдѣлано, но это можно утверждать на основаніи большей склонности окиси изобутилена къ соединенію съ водой и съ бромомъ. Поэтому можно представлять, что окись изобутилена болѣе, чѣмъ окись этилена, склонна къ диссоціаціи по отношенію къ одному изъ кислородныхъ сродствъ. Слѣдовательно при одинаковыхъ условіяхъ количество частицъ окиси изобутилена, разложенныхъ по отношенію къ одному изъ кислородныхъ сродствъ $(CH_3)_2C<\begin{matrix}O-\\CH_2\\|\end{matrix}$ или $(CH_3)_2\underset{|}{C}-CH_2-O-$ будетъ больше, чѣмъ подобныхъ частицъ $\underset{|}{CH_2}-CH_2-O-$ для окиси этилена.

Отщепленіе хлористаго водорода отъ α-хлороспирта соотвѣтствующаго окиси изобутилена $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ происходитъ тоже гораздо легче, чѣмъ отъ α-хлороспирта, соотвѣтствующаго окиси этилена CH_2OHCH_2Cl. Это доказано работою Эванса [1]), который опредѣлилъ, что начальная скорость отщепленія ѣдкимъ кали хлористаго водорода при 24°,5 для монохлоргидрина изобутиленгликола въ 250 разъ больше, чѣмъ для монохлоргидрина этиленгликола.

Итакъ, присоединеніе хлористаго водорода къ окиси изобутилена и отщепленіе хлористаго водорода отъ монохлоргидрина изобутилена происходитъ гораздо легче, чѣмъ въ тѣхъ же условіяхъ для соотвѣтственныхъ производныхъ этилена. Слѣдовательно монохлоргидринъ изобутилена долженъ легче диссоціировать, чѣмъ монохлоргидринъ этилена. Отсюда является прямое слѣдствіе, если мой взглядъ на изомеризацію окисей правильный, что монохлоргидринъ изобутиленгликола и окись изобутилена должны легче давать алдегидъ, чѣмъ соотвѣтственныя производныя этилена.

Факты вполнѣ подтверждаютъ этотъ выводъ. Вышеприведенное изслѣдованіе показало [2]), что, какъ при нагрѣваніи съ водою, такъ и при перегонкѣ надъ окисью цинка, образованіе изомаслянаго ал-

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 7, 356.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 287.

дегида изъ монохлоргидрина изобутиленгликола совершается гораздо легче, чѣмъ уксуснаго алдегида изъ монохлоргидрина этиленгликола, несмотря на то, что послѣдній кипитъ даже нѣсколько выше, чѣмъ монохлоргидринъ изобутиленгликола.

Подобное сравненіе можно сдѣлать и для другихъ α-хлороспиртовъ. Склонность ихъ къ реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ стоитъ въ прямой зависимости со склонностью соотвѣтственныхъ α-окисей къ реакціямъ присоединенія. Легче всего идетъ образованіе кетона изъ монохлоргидрина тетраметилэтилена и у окиси тетраметилэтилена выражена сильнѣе склонность къ реакціямъ присоединенія.

Зависимость между склонностью α-галоидоспиртовъ къ диссоціаціи и реакціею образованія изъ нихъ алдегидовъ и кетоновъ можно подтвердить еще и съ другой стороны.

Ребуль[1]) и Марковниковъ[2]) показали, что іодистый водородъ присоединяется къ α-окисямъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ хлористый водородъ. Извѣстно также, что α-іодоспирты трудно получать, потому что они крайне непрочныя и легко разлагающіяся вещества. Въ этомъ отношеніи α-хлороспирты гораздо прочнѣе. Поэтому α-іодоспирты должны легче диссоціировать, чѣмъ α-хлороспирты. Слѣдовательно и реакція образованія алдегидовъ и кетоновъ должна идти легче для α-іодоспиртовъ. На самомъ дѣлѣ моноіодгидринъ этиленгликола, по изслѣдованію Шарона и Пэ-Сая[3]), гораздо легче образуетъ уксусный алдегидъ, чѣмъ монохлоргидринъ этиленгликола.

Развитое здѣсь представленіе изомеризаціи α-окисей подъ вліяніемъ галоидоводородныхъ кислотъ можетъ быть приложено также и для объясненія изомеризаціи α-окисей подъ вліяніемъ другихъ кислотъ. Такъ, напримѣръ, сѣрная кислота теоретически можетъ присоединяться къ окиси этилена по двумъ направленіямъ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ |\!>O \\ CH_2 \end{matrix} + H_2SO_4 = \quad 1) \begin{matrix} CH_2{-}O{-}HSO_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \qquad 2) \begin{matrix} CH_2{-}O{-}O{-}HSO_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Первое направленіе присоединенія сѣрной кислоты является вѣроятно преобладающимъ, и при разложеніи перваго продукта соединенія будетъ получаться обратно окись этилена.

---

[1]) Lieb. Ann. spl. B. 1, 225.
[2]) Lieb. Ann. 153, 252.
[3]) C. R. 130, 1408.

Продуктъ присоединенія сѣрной кислоты во второмъ направленіи форма перекисная, существованіе которой вполнѣ допустимо, послѣ того какъ Бейеръ и Виллигеръ [1]) выяснили строеніе кислоты входящей въ составъ реагента Каро, которой придали строеніе $H—O—O—HSO_3$. Съ другой стороны Бейеръ и Виллигеръ [2]) получили гидроперекись этила $C_2H_5—O—O—H$, которая у нихъ разлагалась съ образованіемъ уксуснаго алдегида. Поэтому вполнѣ допустимо разложеніе перекиси сульфоэтила по уравненію:

$$\begin{array}{l}O—O—HSO_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_3\end{array} = \begin{array}{l}O\\ \|\\ CH + H_2SO_4\\ |\\ CH_3\end{array}$$

По этому поводу можно прибавить, что Бейеръ и Виллигеръ [3]) провели аналогію между хлорноватистой кислотой HOCl и гидроперекисью сульфоксила $HOOHSO_3$.

Тотъ же принципъ можно положить въ основу объясненія изомеризаціи α-окисей подъ вліяніемъ галоидныхъ соединеній цинка.

Къ окиси этилена, напримѣръ, хлористый цинкъ можетъ присоединяться по двумъ направленіямъ:

$$\begin{array}{l}CH_2\\ |>O\\ CH_2\end{array} + ZnCl_2 = 1)\ \begin{array}{l}CH_2—O—ZnCl\\ |\\ CH_2Cl\end{array} \quad 2)\ \begin{array}{l}CH_2—O—Cl\\ |\\ CH_2ZnCl\end{array}$$

Первый продуктъ присоединенія хлористаго цинка къ окиси этилена при разложеніи будетъ давать главнымъ образомъ окись этилена и хлористый цинкъ.

Второй продуктъ присоединенія, вѣроятно, будетъ разлагаться по уравненію:

$$\begin{array}{l}CH_2OCl\\ |\\ CH_2ZnCl\end{array} = \begin{array}{l}CHO\\ |\\ CH_2ZnCl\end{array} + HCl = \begin{array}{l}CHO\\ |\\ CH_3\end{array} + ZnCl_2$$

Теперь можно представить полную схему реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ подъ вліяніемъ воды:

---

[1]) Berl. Ber. 33, 1569.
[2]) Berl. Ber. 34, 736 и 744.
[3]) Berl. Ber. 33, 1572.

*

I.
$$\begin{array}{l}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2Br\end{array} + HBr;\quad \begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2Br\end{array} = \begin{array}{l}CH_2\\ |{>}O\\ CH_2\end{array} + HBr$$

$$\begin{array}{l}CH_2\\ |{>}O\\ CH_2\end{array} + HBr = \begin{array}{l}CH_2OBr\\ |\\ CH_3\end{array} = \begin{array}{l}CHO\\ |\\ CH_3\end{array} + HBr$$

II.
$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CHBr\\ |\\ CHBr\\ |\\ CH_3\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHBr\\ |\\ CH_3\end{array} + HBr;\quad \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHBr\\ |\\ CH_3\end{array} = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH\\ |{>}O\\ CH\\ |\\ CH_3\end{array} + HBr$$

$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH\\ |{>}O\\ CH\\ |\\ CH_3\end{array} + HBr = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CHOBr\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_3\end{array} = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_3\end{array} + HBr$$

Хотя изъ α-гликоловъ до сихъ поръ еще и не получено α-окисей, тѣмъ не менѣе въ виду полной аналогіи реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ, α-галоидоспиртовъ, α-окисей и изъ α-гликоловъ, я даю подобную же схему и для послѣднихъ:

$$\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{l}CH_2OHSO_3\\ |\\ CH_2OH\end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l}CH_2OHSO_3\\ |\\ CH_2OH\end{array} = \begin{array}{l}CH_2\\ |{>}O\\ CH_2\end{array} + H_2SO_4$$

$$\begin{array}{l}CH_2\\ |{>}O\\ CH_2\end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{l}CH_2OOHSO_3\\ |\\ CH_3\end{array} = \begin{array}{l}CHO\\ |\\ CH_3\end{array} + H_2SO_4$$

Подъ эту же схему можно подвести и реакцію образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ непредѣльныхъ спиртовъ подъ вліяніемъ воднаго раствора кислотъ:

$$\begin{array}{c}CH_3\ \ CH_2OH\\ \diagdown\ \diagup\\ C\\ \|\\ CH_2\end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{c}CH_3\ \ CH_2OH\\ \diagdown\ \diagup\\ COHSO_3\\ |\\ CH_3\end{array} = \begin{array}{c}CH_3\ \ CH_2\\ \diagdown\ \diagup\ \diagdown\\ C - O\\ |\\ CH_3\end{array} + H_2SO_4 \text{ и т. д.}$$

Моя гипотеза еще не можетъ объяснить превращеніе бромистаго тетраметилэтилена, окиси тетраметилэтилена и пинакона въ пинаколинъ, превращенія, котораго впрочемъ еще ни одна гипотеза не могла объяснить удовлетворительно.

Кажущееся удовлетворительнымъ объясненіе Эрленмейера [1]), данное для превращенія пинакона въ пинаколинъ черезъ триметиленовое кольцо, повторяемое время отъ времени другими изслѣдователями, должно, повидимому, уступить мѣсто другой гипотезѣ послѣ изслѣдованія Монтаньи [2]).

Монтаньи показалъ, что симметрическій парахлородифенилэтиленгликолъ

$$ClC\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\rangle C-CHOH-CHOH-C\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\rangle CCl$$

подъ вліяніемъ сѣрной кислоты превращается въ алдегидъ $(C_6H_4Cl)_2CHCHO$, въ которомъ атомы хлора остаются въ бензольномъ кольцѣ въ параположеніи.

Для объясненія этого превращенія по схемѣ Эрленмейера уже недостаточно предполагать замыканіе трехчленнаго кольца.

Монтаньи предполагаетъ, какъ и я, что изомеризаціи подобныя превращенію пинакона въ пинаколинъ совершаются черезъ окиси. Только здѣсь превращеніе, повидимому, не ограничивается одной перегруппировкой. Рядомъ съ изомеризаціей α-окиси идетъ какая-то другая перегруппировка, но пока еще нельзя сказать, въ какой послѣдовательности онѣ совершаются. По всѣмъ вѣроятіямъ, эта другая перегруппировка будетъ аналогичной превращенію изобутиловаго спирта подъ вліяніемъ сѣрной кислоты въ псевдобутиленъ.

Подобныя перегруппировки съ измѣненіемъ углероднаго скелета еще не нашли себѣ въ наукѣ достаточнаго объясненія. Мнѣ кажется, что къ объясненію ихъ будетъ примѣненъ тотъ же принципъ, который примѣняется теперь для объясненія перегруппировокъ безъ измѣненія углероднаго скелета, т. е. отщепленіе какихъ-либо элементовъ и присоединеніе ихъ снова, но въ другомъ порядкѣ. При перегруппировкахъ съ измѣненіемъ углероднаго скелета придется только допустить, что отщепленіе происходитъ не отдѣльныхъ атомовъ, а цѣлыхъ группъ. Я думаю, что отщеплять можно не только галоидоводородъ, но и галоидный радикалъ. Очень вѣроятно, что подобная реакція осуществима въ виду того, что вообще наблю-

---

[1]) Berl. Ber. 14, 322.

[2]) Rec. tr. chim. Pays-Bas. 21, 6 и 30.

даются реакціи съ расщепленіемъ углероднаго скелета, а кромѣ того извѣстны и обратныя реакціи присоединенія галоидныхъ радикаловъ къ непредѣльнымъ соединеніямъ. Такъ, напримѣръ, Эльтековъ [1]) при дѣйствіи іодистаго метила на триметилэтиленъ въ присутствіи окиси свинца получилъ тетраметилэтиленъ. Реакцію эту можно представить уравненіемъ:

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + CH_3J = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CJ \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + HJ$$

Точно также Лермантова [2]), дѣйствуя третичнымъ іодистымъ бутиломъ на изобутиленъ въ присутствіи извести, получила изодибутиленъ.

Развитая въ этой статьѣ гипотеза является лишь первой попыткой объясненія изомеризаціи α-окисей. Дальнѣйшія изслѣдованія должны показать, насколько она приложима въ дѣйствительности.

ВЫВОДЫ.

I. При соединеніи хлорноватистой кислоты съ этиленовыми углеводородами гидроксильная группа присоединяется преимущественно къ наименѣе гидрогенизированному атому углерода.

II. Хлористый водородъ присоединяется къ органическимъ α-окисямъ преимущественно въ направленіи образованія гидроксильной группы при наименѣе гидрогенизированномъ атомѣ углерода.

III. Аналогію, проведенную Вюрцемъ между органическими α-окисями и окисями двуэквивалентныхъ металловъ, нужно ограничить.

IV. Органическія α-окиси изомеризуются въ алдегиды и кетоны.

V. Типичныя органическія α-окиси не могутъ получаться въ кислой средѣ.

VI. α-Хлороспирты распадаются въ щелочной и нейтральной средѣ на α-окиси и хлористый водородъ; въ кислой средѣ на алде-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 14, 382.
[2]) Ж. Р. Х. О. 10, 238.

гиды или кетоны и хлористый водородъ; подъ вліяніемъ водуотнимающихъ веществъ на хлороэтилены и воду.

VII. Образованіе гликоловъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ и изъ α-галоидоспиртовъ при дѣйствіи воды въ присутствіи окиси свинца происходитъ черезъ органическія α-окиси.

VIII. Органическія α-окиси являются промежуточнымъ продуктомъ при реакціяхъ образованія алдегидовъ и кетоновъ изъ галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ и изъ α-галоидоспиртовъ.

IX. Склонность α-галоидоспиртовъ къ реакціи образованія алдегидовъ и кетоновъ стоитъ въ связи со склонностью α-галоидоспиртовъ къ диссоціаціи.

X. Превращеніе органическихъ α-окисей въ алдегиды и кетоны подъ вліяніемъ хлористаго цинка или хлористаго свинца можетъ служить реакціей для опредѣленія строенія органическихъ α-окисей.

Объ истинной плотности химическихъ соединеній и ея отношеніи къ ихъ составу и строенію.

И. И. Канонникова.

Глава VI. Галоидосодержащія вещества.

Обращаясь къ изученію молекулярной плотности веществъ, содержащихъ въ своемъ составѣ галоидъ, мы находимъ нѣкоторыя особенности, которыя намъ еще не встрѣчались и которыя несомнѣнно стоятъ въ связи съ тѣми измѣненіями въ свойствахъ этихъ элементовъ, которыя наблюдаются при замѣщеніи ими водорода въ частицѣ органическихъ соединеній, измѣненій, примѣромъ которыхъ можетъ служить то замѣчательное различіе, которое существуетъ между галоидомъ въ хлорангидридахъ спиртовъ и кислотъ, гдѣ очевидно, что атомъ этихъ элементовъ можетъ обладать весьма различными свойствами, смотря по условіямъ, въ которыхъ онъ находится. Поэтому изученіе молекулярной плотности галоидосодержащихъ веществъ пріобрѣтаетъ особый интересъ и, какъ увидимъ, проливаетъ до нѣкоторой степени свѣтъ на эти загадочныя измѣ-

ненія въ ихъ свойствахъ. Къ сожалѣнію, число изслѣдованныхъ галоидопроизводныхъ очень невелико, особенно, что касается до бромо- и іодопроизводныхъ, такъ что мы должны даже пока оставить послѣднія вещества въ сторонѣ и ограничиться только одними хлоропроизводными. Въ этихъ послѣднихъ, какъ извѣстно, хлоръ является элементомъ, замѣщающимъ всегда только одинъ атомъ водорода, т. е. элементомъ одноатомнымъ, и потому мы могли бы ожидать, что величина его молекулярной плотности будетъ вездѣ одна и та же и будетъ равняться величинѣ ея для элемента въ свободномъ состояніи, какъ и для водорода; но, какъ показываетъ даже поверхностный обзоръ, это обстоятельство не имѣетъ мѣста и хлоръ, замѣщая мѣсто одного атома водорода, оказывается обладающимъ различной величиной молекулярной плотности, смотря по условіямъ, въ какихъ онъ находится. Нѣчто подобное этому мы уже видѣли при азотѣ, гдѣ наблюдается также измѣненіе величины молекулярной плотности, но тамъ это измѣненіе почти во всѣхъ случаяхъ шло параллельно съ измѣненіемъ атомности самого элемента и вызывалось непредѣльностью даннаго вещества или образованіемъ энольной формы и лишь только въ очень немногихъ случаяхъ приходилось допускать, что данный элементъ можетъ входить въ частицу съ молекулярной плотностью, присущей ему въ свободномъ состояніи, независимо отъ его атомности въ данномъ случаѣ (напр., азотъ въ азотной кислотѣ и т. п.). Это обстоятельство, едва намѣченное при азотѣ, кислородѣ и углеродѣ, оказывается широко распространеннымъ въ хлоропроизводныхъ органическихъ соединеній. Здѣсь на каждомъ шагу мы встрѣчаемся съ измѣненіями молекулярной плотности хлора, нисколько не зависящими отъ измѣненія его атомности, а лишь отъ тѣхъ условій, въ которыхъ онъ находится въ частицѣ даннаго вещества. Такъ, въ четыреххлористомъ углеродѣ CCl_4 каждый атомъ хлора имѣетъ молекулярную плотность, свойственную свободному элементу, именно $= 219{,}0$; въ хлористоводородной кислотѣ HCl эта величина уже меньше$=203{,}9$; въ хлористомъ этиленѣ $C_2H_4Cl_2$ она$=192{,}3$, а въ монозамѣщенныхъ углеводородахъ ряда C_nH_{2n+2} почти всюду$=169{,}1$, хотя во всѣхъ этихъ случаяхъ имѣетъ мѣсто замѣщеніе одного атома водорода на одинъ же атомъ хлора и всѣ они относятся къ числу предѣльныхъ тѣлъ. Обратимъ пока вниманіе на то, что всѣ приведенныя величины молекулярной плотности хлора отличаются другъ отъ друга на *n*. 11,6, т. е. на ту же величину, на которую разнятся различныя по атомности величины ея для азота, углерода и кислорода, иначе говоря и здѣсь

наблюдается общее правило, что при измѣненіи величины молекулярной плотности даннаго элемента, отъ чего бы оно ни зависѣло, новыя величины отличаются другъ отъ друга на 11,6.*n*, независимо отъ первоначальнаго значенія и отъ природы элемента. Теперь же займемся болѣе детальнымъ изученіемъ молекулярной плотности хлора и его органическихъ соединеній. Самъ хлоръ въ свободномъ состояніи имѣетъ $D=6{,}1701$ и $MD=219{,}0$ и съ таковой величиной является въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ, напр.:

		MD	(MD)	Разн. въ %
Четыреххлористый углеродъ	CCl_4	913,44	911,83	— 0,17
Хлораль	$CHCl_3O$	820,89	821,38	+ 0,06
Хлористый аммоній	NH_4Cl	310,18	308,00	— 0,67

причемъ въ послѣднемъ случаѣ и азотъ имѣетъ молекулярную плотность свободнаго элемента = 89,0.

Во всѣхъ же остальныхъ случаяхъ наблюдается для хлора гораздо меньшая величина молекулярной плотности; такъ для газообразнаго хлористаго водорода HCl имѣемъ $MD=203{,}38$, откуда для хлора получается величина=203,28, которая на основаніи соображеній, ниже приводимыхъ, должна быть нѣсколько исправлена и въ дѣйствительности=203,9. Если теперь мы обратимся къ однозамѣщеннымъ предѣльнымъ углеводородамъ, то встрѣчаемъ между ними два изомерныхъ вещества $C_5H_{11}Cl$, при изслѣдованіи которыхъ получились совершенно согласныя величины для молекулярной плотности, что позволяетъ съ полной увѣренностью вывести точное значеніе и для молекулярной плотности находящагося въ нихъ хлора; такъ будемъ имѣть:

$C_5H_{11}Cl$ { Хлор. изоамилъ $MD=374{,}15$, откуда для $Cl=168{,}8$
Хлор. третичный амилъ » $=374{,}67$ » » » $=169{,}4$ среднее$=169{,}1$.

Точность этой величины вполнѣ подтверждается изслѣдованіемъ аналогичныхъ соединеній; такъ имѣемъ:

		MD	(MD)	Разн. въ %
Хлор. изобутилъ	C_4H_9Cl	330,70	332,73	+ 0,61
Монохлоргексаметиленъ	$C_6H_{11}Cl$	422,01	422,77	+ 0,18
Хлор. бензилъ	$C_6H_5.CH_2Cl$	442,01	441,20	— 0,19

Такимъ образомъ мы видимъ, что при замѣщеніи водорода на хлоръ въ предѣльныхъ углеводородахъ происходитъ весьма значительное уменьшеніе величины молекулярной плотности для хлора и таковая=169,1. Сравнивая ее съ той, какая получилась для хлора въ хлористомъ водородѣ, видимъ, что разница $203{,}28-169{,}10=34{,}18$ представляетъ кратное отъ 11,6, такъ какъ $11{,}6\times3=34{,}80$. То же

явленіе мы наблюдаемъ и при другихъ элементахъ, такъ $N^3=56,6$, $N^5=45,0$; $N^7=33,4$, а для $O^{II}=83,04$, $O^{IV}=36,60$ и т. п. Благодаря этому, мы a priori можемъ установить всѣ возможныя для хлора значенія величинъ молекулярной плотности; они будутъ: 203,9—192,3—180,7—169,1—157,5 и т. д., причемъ таковое измѣненіе не будетъ обусловливаться, какъ при азотѣ и кислородѣ, измѣненіемъ атомности, такъ какъ во всѣхъ такихъ случаяхъ хлоръ оказывается одинаково элементомъ одноатомнымъ. Очевидно, указанное измѣненіе величины его молекулярной плотности зависитъ только отъ различнаго отношенія его къ тѣмъ элементамъ, съ которыми онъ находится въ соединеніи, и отъ того положенія, которое онъ занимаетъ въ частицѣ относительно ихъ.

Это явленіе несомнѣнно обусловливается тѣми особенностями, которыя присущи галоидамъ, особенностями, благодаря которымъ галоидъ можетъ являться, смотря по условіямъ его нахожденія въ частицѣ, со свойствами столь различными, что съ перваго раза можно думать, что мы имѣемъ дѣло съ разными элементами, каковъ, напр., случай съ галоидомъ, замѣщающимъ водородъ въ радикалѣ кислоты и водяной остатокъ въ группѣ $C\langle^{O}_{OH}$ той же кислоты. Все это придаетъ изслѣдованію галоидозамѣщенныхъ органическихъ соединеній особо важный интересъ, но, какъ было сказано выше, благодаря недостатку фактическаго матеріала, мы должны ограничиться только одними хлоропроизводными, да и то лишь въ общихъ чертахъ. Нашъ обзоръ этихъ соединеній мы начнемъ съ однозамѣщенныхъ углеводородовъ. Первые два члена предѣльнаго ряда этихъ веществъ: хлор. метилъ CH_3Cl и хлор. этилъ C_2H_5Cl были изслѣдованы только въ газообразномъ состояніи, въ каковомъ они и являются при обыкновенныхъ условіяхъ температуры и давленія; оказывается, что таковыя условія вліяютъ на величину молекулярной плотности содержащагося въ нихъ хлора и таковая=157,5; такъ имѣемъ

		MD	(*MD*)	Разн. въ %
Хлор. метилъ	$CH_3.Cl$	197,03	196,23	— 0,40
Хлор. этилъ	$C_2H_5.Cl$	236,83	237,87	+ 0,44

Хлор. пропилъ C_3H_7Cl изслѣдованъ, къ сожалѣнію, только въ жидкомъ состояніи, причемъ оказалось, что величина молекулярной плотности находящагося въ немъ хлора=169,1, т. е. та же, что въ гомологахъ и аналогахъ этого вещества, а такъ какъ хлор. пропилъ

является какъ бы первымъ членомъ ряда (какъ первое вещество изъ всего ряда, находящееся въ жидкомъ состоянiи), то онъ кромѣ того еще имѣетъ двууплотненную частицу. Для него мы имѣемъ *MD*=295,63, (*MD*)=291,10 и $(MD)_1$=293,03, что отличается отъ опытной величины на 0,88%. Весьма интереснымъ дополненiемъ сюда является изслѣдованiе хлор. аллила C_3H_5Cl. Для этого вещества въ жидкомъ его состоянiи находимъ *MD* = 286,26, т. е. оно содержитъ хлоръ съ *MD* = 169,1 и при томъ также какъ хлор. пропилъ двуполимеризовано, что даетъ (*MD*) = 285,28, величину, отличающуюся отъ опытной на 0,34%; но если мы возьмемъ это соединенiе въ газообразномъ состоянiи, то находимъ иные результаты; здѣсь *MD*=272,34, что отвѣчаетъ нормальной частицѣ при условiи, что хлоръ будетъ имѣть *MD*=157,5, тогда (*MD*)=271,77, разн.=0,21%, т. е. въ газообразномъ хлор. аллилѣ хлоръ имѣетъ ту же величину молекулярной плотности, какъ и въ газообразныхъ же хлор. метилѣ и этилѣ, тогда какъ въ жидкомъ состоянiи хлоръ въ немъ обладаетъ гораздо большей величиной, именно той, которая вообще свойственна однохлорозамѣщеннымъ углеводородамъ. Отмѣтимъ, кромѣ того, здѣсь, что какъ въ газообразномъ, такъ и въ жидкомъ состоянiи въ хлор. аллилѣ сохраняется двойная связь между углеродными атомами. Хлор. изобутилъ C_4H_9Cl и оба изомерныхъ хлор. амила $C_5H_{11}Cl$, какъ мы видѣли выше, представляютъ нормальную частицу съ *MD* для хлора = 169,1, точно также какъ и содержащiй замкнутую группировку углеродныхъ атомовъ монохлоргексаметиленъ $C_6H_{11}Cl$. Гомологъ послѣдняго монохлоргексагидроцимолъ $C_{10}H_{19}Cl$ отличается только тѣмъ, что частица его оказывается двуполимерной, что представляетъ обычное явленiе въ этомъ ряду соединенiй, которому онъ принадлежитъ; для него

		MD	(*MD*)	$(MD)_1$	Разн. въ %
Монохлоргексагидроцимолъ	$C_{10}H_{19}Cl$	593,71	589,30	591,23	— 0,41

Слѣдующее за нимъ по непредѣльности вещество $C_{10}H_{17}Cl$ изслѣдовано въ двухъ изомерныхъ видоизмѣненiяхъ, какъ хлортетрагидроцимолъ и какъ хлор. фенхилъ, которые отличаются другъ отъ друга тѣмъ, что въ первомъ находится кромѣ замкнутой группировки углеродныхъ атомовъ еще двойная связь между послѣдними, а во второмъ двѣ замкнутыхъ группировки таковыхъ. Оба эти вещества также оказываются имѣющими двууплотненную частицу и для нихъ имѣемъ

		MD	(*MD*)	$(MD)_1$	Разн. въ %
Хлортетрагидроцимолъ	$C_{10}H_{17}Cl$	588,96	581,46	589,24	— 0,05
Хлор. фенхилъ	—	602,95	596,06	598,00	— 0,82

При хлортетрагидроцимолѣ мы встрѣчаемся съ весьма любопытнымъ обстоятельствомъ. Для частицы со строеніемъ

$$\begin{array}{c} CH.C_3H_7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \qquad \| C.Cl \\ | \qquad \| CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH.CH_3 \end{array}$$

вычисляется $(MD) = 581,46$, а для двуполимера $(MD)_1 = 583,50$, т. е. даже принимая послѣдній случай, мы все-таки находимъ значительную разницу съ опытной величиной, именно $= - 5,46$. Величина этой разницы такова, что заставляетъ предполагать, что въ хлортетрагидроцимолѣ нѣтъ двойной связи между углеродными атомами, при каковомъ предположеніи мы дѣйствительно получаемъ $(MD)_1 = 589,24$, что отличается отъ опытной всего на $0,05^0/_0$. Это обстоятельство неизбѣжно приводитъ къ тому, что строеніе нашего вещества будетъ отличаться отъ общепринятаго и должно изображаться одной изъ слѣдующихъ формулъ:

$$\begin{array}{c} CH.C_3H_7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \qquad C \\ | \qquad\quad > Cl.H \\ | \qquad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH.CH_3 \end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{c} CH.C_3H_7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \qquad C \\ | \qquad\quad > Cl \\ | \qquad CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH.CH_3 \end{array}$$

Подобное явленіе оказывается не единичнымъ. Вездѣ, гдѣ хлоръ стоитъ около углероднаго атома, связаннаго двойной связью съ другимъ такимъ же, онъ уничтожаетъ эту послѣднюю, сохраняя притомъ величину своей молекулярной плотности, которая$=169,1$. Такъ, для дигидрохлорцимола имѣемъ

		MD	(MD)	$(MD)_1$	Разн. въ $^0/_0$
Хлордигидроцимолъ	$C_{10}H_{15}Cl$	576,71	573,82	579,62	$+0,50$
Тоже изъ дигидроэйкарвона	—	579,10	—	—	$+0,09$
2-хлоръ-$\Delta^{1,3}$-терпадіенъ	—	577,27	—	—	$+0,40$

т. е. здѣсь изъ двухъ двойныхъ связей, находящихся между углеродными атомами, одна, очевидно также та, которая находилась между тѣми С—атомами, около одного изъ которыхъ стоитъ хлоръ, исчезла. Подобное же явленіе мы видимъ и въ производныхъ бензола и настоящихъ гомологовъ послѣдняго, т. е. тѣхъ, гдѣ хлоръ замѣщаетъ водородъ ядра: вездѣ въ нихъ замѣчается отсутствіе одной двойной связи между углеродными атомами:

		MD	(*MD*)	(*MD*)$_1$	Разн. въ %
Хлорбензолъ I	C_6H_5Cl	407,60	399,57	405,37	— 0,54
» II	—	406,36	—	—	— 0,24
о.-хлортолуолъ	C_7H_7Cl	448,36	441,20	447,00	— 0,29
м.- »	—	446,11	—	—	+ 0,20
п.- »	—	446,11	—	—	+ 0,20
Хлорцимолъ	$C_{10}H_{13}Cl$	571,83	566,10	571,90	+ 0,01

Величины (*MD*) вычислены для нормальнаго случая, (*MD*)$_1$— въ предположеніи, что одна двойная связь между углеродными атомами отсутствуетъ. Съ особенной ясностью разсматриваемое явленіе наблюдается при изомеріи хлорбензила и хлортолуола; для перваго *MD* = 442,01, т. е. совершенно отвѣчаетъ нормальному строенію частицы, въ которой находятся на лицо всѣ три двойныхъ связи между углеродными атомами, что объясняется тѣмъ, что въ хлорбензилѣ хлоръ замѣщаетъ водородъ не въ ядрѣ, т. е. не по близости къ двойной связи, а въ боковой цѣпи. То же самое мы видимъ при *м*-хлоранилинѣ, α-хлорхинолинѣ и двухлористомъ нафталинѣ, для которыхъ имѣемъ

		MD	(*MD*)	(*MD*)$_1$	Разн. въ %
м-хлоранилинъ	C_6H_6ClN	456,0	457,13	457,13	+ 0,24
Двухлор. нафталинъ	$C_{10}H_8Cl_2$	722,39	688,13	719,07	— 0,46
α-хлорхинолинъ	C_9H_6NCl	569,85	553,99	573,33	+ 0,78

За исключеніемъ *м*-хлоранилина вычисленныя для нормальнаго строенія величины молекулярной плотности *MD* этихъ веществъ оказываются значительно меньшими противу опытныхъ; принимая же, что въ двухъ послѣднихъ тѣлахъ исчезла центральная нафталинно-этиленная связь, т. е. что они имѣютъ строеніе

CH CH.Cl / CH C CH.Cl / CH C CH / CH CH → CH CH / CH C CH.Cl / Cl / CH C CH / CH CH получаемъ (*MD*)=573,33

Двухлор. нафталинъ

CH CH / CH C CH / CH C C.Cl / CH N → CH CH / CH C CH / CH C C.Cl / CH N что даетъ (*MD*)=719,07

α-хлорхинолинъ

Интереснымъ веществомъ является *м*-хлоранилинъ. Для нормальнаго строенія этого вещества вычисляется величина (*MD*)=457,13,

хорошо согласующаяся съ опытной, почему можно было бы думать, что въ немъ и азотъ трехатоменъ и находятся всѣ три двойныхъ связи между углеродными атомами; но это противорѣчило бы уже одному тому, что въ самомъ анилинѣ азотъ оказывается пятиатомнымъ и дѣйствительно, если мы примемъ, что въ *м*-хлоранилинѣ азотъ имѣетъ такую же атомность, а хлоръ ту же величину молекулярной плотности, съ какой онъ является въ подобныхъ соединеніяхъ, т. е. 169,1, то получаемъ, какъ оказывается, ту же величину (*MD*)=457,13, именно

I.		II.	
C_6+H_6	= 244,00	C_6+H_6	= 244,00
P	= +8,70	P	= +8,70
N'''	= 56,60	N^v	= 45,00
Cl	= 169,10	Cl	= 169,10
3F	= −17,40	F	−5,80
	+461,00		461,00
	— 3,87		— 3,87
	457,13		457,13

т. е. строеніе *м*-хлоранилина должно быть выражено формулой

C.NH₂ / CH CH / CH C.Cl / CH → C / CH CH / NH₂ / Cl / CH C / CH

Так. обр. изученіе молекулярной плотности однозамѣщенныхъ углеводородовъ приводитъ насъ во всѣхъ случаяхъ къ одному и тому же выводу, что хлоръ въ подобныхъ веществахъ имѣетъ *MD*=169,1, причемъ атомность его можетъ мѣняться на счетъ двойныхъ связей съ углеродомъ и азотомъ, безъ измѣненія этой величины. Если теперь мы обратимся къ монохлорозамѣщеннымъ веществамъ, содержащимъ въ своемъ составѣ кислородъ, то увидимъ, что здѣсь, благодаря присутствію этого электроотрицательнаго элемента, величина молекулярной плотности хлора иная—болѣе приближающаяся къ величинѣ, присущей этому элементу въ свободномъ состояніи, именно она = 192,3. Такъ, въ рядѣ хлорозамѣщенныхъ эфировъ кислотъ имѣемъ:

		MD	(*MD*)	Разн. въ %
Хлороуксусноэтильный эфиръ	$C_4H_7ClO_2$	557,60	553,59	— 0,71
Хлорокротоноэтильный »	$C_5H_9ClO_2$	586,73	584,38	— 0,40
Хлормасляноэтильный »	$C_6H_{11}ClO_2$	619,53	615,38	— 0,65
Хлороуксусноамильный »	$C_7H_{13}ClO_2$	659,31	657,01	— 0,35

Первый членъ ряда представляетъ двууплотненную частицу, второй имѣетъ нормальное строеніе, а оба послѣдніе содержатъ кислородъ въ энольной формѣ, подобно тому, какъ мы это уже видѣли при незамѣщенныхъ эфирахъ; такимъ образомъ строеніе хлороуксусноамильнаго эфира будетъ

$$\begin{array}{l} CH.Cl \\ \| \\ C\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OC_5H_{11} \end{array} \end{array}$$

и т. д. Тѣ же отношенія мы находимъ и въ ряду эфировъ хлороянтарной и фенилхлороуксусной кислотъ, съ тѣмъ лишь отличіемъ, что въ послѣднихъ мы имѣемъ дѣло съ аллотропіей кислорода, именно въ эфирной группѣ. Точно также и здѣсь первые члены ряда, т. е. метильные эфиры, являются съ двууплотненной частицей. Вычисленныя въ такомъ предположеніи величины молякулярной плотности нигдѣ не отличаются отъ опытныхъ даже на 1%. Такъ, имѣемъ

		MD	(*MD*)	Разн. въ %
Метильный эфиръ хлороянтарной кислоты	$C_6H_9ClO_4$	851,29	853,26	+ 0,23
Этильный » » »	$C_8H_{13}ClO_4$	904,24	903,29	— 0,11
Изопропильный » »	$C_{10}H_{17}ClO_4$	977,99	972,91	— 0,52
Изобутильный » »	$C_{12}H_{21}ClO_4$	1055,51	1059,18	+ 0,35
l-амильный » »	$C_{14}H_{25}ClO_4$	1135,60	1142,44	+ 0,60
in-амильный » »	»	1137,29	—	+ 0,37
Изоамильный » »	»	1136,81	—	+ 0,49

Въ этильномъ эфирѣ въ энольной формѣ находится одинъ атомъ кислорода, въ остальныхъ оба.

Метильный эфиръ монохлороуксусной кислоты	$C_9H_9ClO_2$	726,40	729,87	+ 0,56
Этильный » » »	$C_{10}H_{11}ClO_2$	762,85	760,64	— 0,29
Изопропильный » »	$C_{11}H_{13}ClO_2$	801,95	802,27	+ 0,04

Любопытные результаты получаются при изслѣдованіи хлорозамѣщенныхъ эфировъ кислотъ фумаровой и малеиновой, для которыхъ получено:

		MD	(*MD*)	Разн. въ %
Хлорфумаровоэтильный эфиръ	$C_8H_{11}ClO_4$	901,41	895,56	— 0,65
Хлорфумаровоамильный »	$C_{14}H_{23}ClO_4$	1121,18	1122,09	+ 0,08
Хлормалеиновоамильный »	»	1117,29	1111,45	— 0,52

Какъ было выяснено выше, фумаровые эфиры являются всегда энолами эфировъ малеиновой кислоты и то же самое мы наблюдаемъ и здѣсь, гдѣ въ обѣихъ кислотахъ водородъ замѣщенъ на хлоръ, такъ хлоромалеиноамильный эфиръ, при четырехатомности кислорода (эталлоформа), будетъ имѣть строеніе:

C_5H_{11}—O—C(Cl)(CO.OC_5H_{11})—C.H—C(=O) $MD = 1122,09$ $(MD) = 1121,18$ C(Cl)(CO.OC_5H_{11})=C(H)(CO.OC_5H_{11})

Изомерный же ему хлорфумаровоамильный представляетъ его энольную форму

C_5H_{11} — O — C(Cl)(CO.OC_5H_{11})
C — C
OH

$MD = 1117,29.$
$(MD) = 1111,45.$

Интереснымъ здѣсь является то обстоятельство, что хлоръ, хотя стоитъ рядомъ съ углеродными атомами, между которыми находится двойная связь, однако не распространяется на послѣднюю, а таковая поглощается кислородомъ, очевидно, въ силу большаго сродства этого элемента къ углероду. Точно такимъ же образомъ и въ хлорфумаровоэтильномъ эфирѣ мы видимъ, что двойная связь между углеродными атомами сохраняется и это вещество имѣетъ строеніе

C.Cl
C — CO.OC_2H_5
OH
C — CO.OC_2H_5

а не

C—COOC_2H_5
ClH
C—COOC_2H_5

такъ какъ въ первомъ случаѣ находимъ $(MD) = -895,56$ а во второмъ $= 888,80$[1]), опытная же величина $MD = 901,41$.

Если теперь обратимся къ хлорангидридамъ кислотъ, то оказывается, что мы встрѣчаемся съ той же величиной молекулярной плотности для хлора, какъ и при хлорозамѣщенныхъ эфирахъ, т. е. $= 192,3$, при чемъ первый членъ ряда, хлор. ацетилъ, представ-

---

[1]) ΣH,C,O$=725,0$
2O $= -0,68$
2OO' $= -15,48$
Cl $= -169,10$
888,80

Хлоръ здѣсь, какъ и всюду, гдѣ онъ находится въ группѣ —C, —C >Cl—, имѣетъ, какъ видѣли выше, величину $MD = 169,1$.

ляетъ смѣсь нормальной частицы съ двууплотненной, остальные имѣютъ нормальное строеніе.

		MD	(MD)	Разн. въ %.
Хлор. ацетилъ	C_2H_3OCl	366,15	365,00	— 0,32
» пропіонилъ	C_3H_5OCl	401,70	400,25	— 0,36
» изобутирилъ	C_4H_7OCl	439,78	441,88	+ 0,48
» изовалерилъ [1])	C_5H_9OCl	(480,00)	483,51	+ 0,73

Ту же самую величину 192,3 мы находимъ и при хлорангидридахъ ароматическихъ кислотъ, гдѣ только кислородъ находится въ четырехатомномъ состояніи, т. е. имѣемъ

		MD	(MD)	$(MD)_1$	Разн. въ %
Хлор. бензоилъ	C_7H_5OCl	531,66		531,96	+ 0,05
» фталилъ	$C_8H_4O_2Cl_2$	872,67		872,57	— 0,01

Строеніе ихъ будетъ слѣдовательно:

```
 C=====O.H              C=====O.H
 /\     |               /\     |
|  |C =C.Cl            |  |C =C.Cl
|  |                   |  |C - C<O
 \/                     \/       Cl
```

Хлор. бензоилъ.   Хлор. фталилъ.

Т. е. несомнѣнно, что присутствіе электроотрицательнаго элемента—кислорода ведетъ за собой значительное увеличеніе молекулярной плотности хлора; къ тому же результату приводитъ и накопленіе послѣдняго въ частицѣ органическаго соединенія; такъ, для дихлортриметилена $C_3H_4Cl_2$ мы имѣемъ $MD = 509{,}55$, изъ строенія этого вещества

```
    CH2
    /\
CHCl——CHCl
```

, принимая Cl = 192,3, находимъ $(MD) = 512{,}40$, что даетъ разн. $= +0{,}57\%$. Точно также для обоихъ изомеровъ $C_2H_4Cl_2$ имѣемъ

			MD	(MD)	(MD)	Разн.
Хлор. этиленъ	$C_2H_4Cl_2$	I.	465,27	464,00	465,93	+ 0,08
		II.	466,33	—	—	— 0,29
Хлор. этилиденъ	—	I.	462,77	464,00	464,00	+ 0,26
		II.	462,72	—	—	+ 0,27

[1]) Для хлор. валерила (см. таблицы) изъ опредѣленій Брюля имѣемъ $R^2 = 0{,}25356$ и $MR^2 = 30{,}554$, откуда $MD = 375{,}22$, но очевидно, что въ нихъ вкрались ошибки, такъ какъ вычисляя величину MR_2 теоретически находимъ ее $= 30{,}249$, что отличается отъ полученной Брюлемъ больше, чѣмъ на 1%. Если же мы возьмемъ эту послѣднюю величину, то изъ нея находимъ $D = {}^1/R_2 = 3{,}9834$ и $MD = 480{,}00$, что вполнѣ согласуется съ теоретически вычисленной величиной молекулярной плотности.

Разница въ величинахъ молекулярной плотности обоихъ изомеровъ объясняется несомнѣнно тѣмъ, что хлор. этиленъ имѣетъ двууплотненную частицу, на что, между прочимъ, указываетъ и гораздо большая величина его удѣл. вѣса, именно

Хлор. этиленъ $d^{20} = 1,25014$ и $1,25210$
» этилиденъ $d^{20} = 1,17503$ и $1,17430$

Интересной группой съ этой стороны являются дихлорамины $R.NCl_2$, изъ числа которыхъ изслѣдованы изопропил-, изобутил- и изоамилдихлорамины, для которыхъ имѣемъ

		MD	(*MD*)	Разн. въ %.
Изопропилдихлораминъ	$C_3H_7Cl_2N$	543,06	540,00	— 0,59
Изобутилдихлораминъ	$C_4H_9Cl_2N$	577,45	581,63	+ 0,72
Изоамилдихлораминъ	$C_5H_{11}Cl_2N$	603,27	600,07	— 0,53

Во всѣхъ этихъ веществахъ азотъ является несомнѣнно въ трехатомномъ состояніи. Если теперь мы примемъ, что въ нихъ оба атома хлора имѣютъ одинаковую величину молекулярной плотности, т. е. находятся въ одинаковомъ состояніи, то получимъ при $Cl = 169,1$ напр. для $C_3H_7Cl_2N$ величину $(MD) = 528,4$ — много меньшую опытной, а полагая $Cl = 192,3$, имѣемъ $(MD) = 551,60$ — уже гораздо большую; очевидно, что оба атома хлора помѣщены въ частицѣ дихлорамина неодинаково и дѣйствительно, предполагая, что одинъ изъ нихъ находится въ энольной формѣ (въ трехатомномъ состояніи), т. е. что наше вещество имѣетъ строеніе

```
Cl\          /CH3
   N ——— C<
   \    /    \CH3
     ClH
```

найдемъ, что такой атомъ хлора долженъ будетъ имѣть $MD = 169,1$, первый же даетъ $MD = 192,3$ и тогда вычисленная величина молекулярной плотности всего соединенія оказывается $(MD) = 540,0$, т. е. совершенно согласной съ опытной. Тоже самое мы имѣемъ и при изобутилдихлораминѣ, но при слѣдующемъ гомологѣ $C_5H_{11}Cl_2N$ въ силу накопленія атомовъ углерода и водорода уже оба атома хлора оказываются съ $MD = 169,1$ и строеніе изоамилдихлорамина будетъ очевидно

```
                    ClH
CH3\             /     \
    >CH.CH2.C ———————— N
CH3/             \     /
                    ClH
```

каковая формула требуетъ (MD) = 600,07, тогда какъ изъ опытныхъ данныхъ находимъ MD=603,27, разн. = 0,53°/₀. Если мы теперь обратимся къ тѣмъ двухлорозамѣщеннымъ веществамъ, которыя содержатъ въ своемъ составѣ кислородъ, то мы увидимъ то же, что и при однозамѣщенныхъ — увеличеніе молекулярной плотности хлора. Такъ для двухлороуксуснаго этила $C_4H_6Cl_2O_2$, а также и дихлорпропіоноваго $C_5H_8Cl_2O_2$ имѣемъ для перваго MD=763,76, каковая величина требуетъ для Cl=203,9, при чемъ частица оказывается:

		MD	(MD)	(MD)$_1$	Разн. въ °/₀.
Двухлороуксусный этилъ	$C_4H_6Cl_2O_2$	763,76	757,28	768,13	+ 0,57
Дихлорпропіоновый этилъ	$C_5H_8Cl_2O_2$	805,23	798,92	809,76	+ 0,56

Дальнѣйшее накопленіе хлора въ частицѣ ведетъ къ еще большему увеличенію его молекулярной плотности, т. е. хлоръ является уже съ той величиной ея, какая свойственна ему въ свободномъ состояніи, т. е.=219,0. Такъ въ четыреххлористомъ углеродѣ CCl_4 всѣ четыре атома хлора имѣютъ MD=219,0; для этого вещества MD=913,44, а (MD)=911,83. Въ хлороформѣ $CHCl_3$, благодаря присутствію одного атома водорода, величина одного атома хлора понижается до 192,3; для этого вещества имѣемъ MD=666,59, а а полагая 2Cl=219,0 и 1Cl=192,3, находимъ (MD)=667,10. Это обстоятельство заставляетъ думать, что истинная формула строенія

Cl Cl
\/
хлороформа должна быть C=ClH. Подобное же явленіе мы видимъ при хлоралѣ и бутилхлоралѣ: въ первомъ всѣ три атома хлора имѣютъ MD=219,0 а во-второмъ одинъ изъ нихъ=192,3; вычисленныя такимъ образомъ величины молекулярной плотности этихъ веществъ совершенно согласуются съ опытными:

	MD	(MD)	Разн. въ °/₀.
Хлораль $CCl_3.C\langle^{O}_{H}$	820,89	821,38	+ 0,06
Бутилхлораль $CH_3.CHCl.CCl_2.C\langle^{O}_{H}$	869,83	873,11	+ 0,37

То же самое мы видимъ при трихлороуксусной и трихлормасляной кислотахъ. Первая изслѣдована въ видѣ этильнаго эфира, а затѣмъ въ водномъ растворѣ, въ обоихъ веществахъ хлоръ является съ MD = 219,0, при чемъ сама кислота оказывается съ двууплотненной частицей [1]); въ трихлормасляной же кислотѣ одинъ атомъ хлора имѣетъ молекулярную плотность=192,3.

[1]) То же самое мы находимъ и для моно- и дихлороуксусной кислотъ, изслѣдованныхъ также въ водномъ растворѣ (см. таблицы).

*

		MD	(MD)	Разн. въ °/₀.
Трихлоруксусный этилъ	$C_4H_5Cl_3O_2$	983,72	990,04	+ 0,52
Трихлоруксусная кислота	$C_2HCl_3O_2$	935,55	938,90	+ 0,35
Трихлормасляная кислота	$C_4H_5Cl_3O_2$	982,05	982,69	+ 0,06

Любопытный случай представляетъ изслѣдованіе четыреххлоренннаго этилена C_2Cl_4, вещества, заключающаго двойную связь между углеродными атомами, т. е. имѣющаго строеніе $CCl_2{=}CCl_2$. При такой формулѣ молекулярная плотность должна была быть $(MD){=}945{,}73$, считая $Cl{=}219{,}0$, такъ какъ всѣ четыре атома хлора въ немъ, какъ показываетъ формула, находятся въ совершенно одинаковомъ положеніи въ частицѣ, но опытныя данныя даютъ $MD{=}902{,}87$, т. е. величину много меньшую. Если мы теперь вспомнимъ то, неоднократно нами констатированное, обстоятельство, что въ случаѣ, когда хлоръ стоитъ при углеродномъ атомѣ, соединенномъ съ другимъ такимъ же двойной связью, послѣдняя исчезаетъ вслѣдствіе превращенія хлора въ трехатомное состояніе, то должны будемъ вывести заключеніе, что въ четыреххлоренномъ этиленѣ не должно находиться двойной связи между углеродными атомами, а посему одинъ изъ находящихся въ этомъ веществѣ атомовъ хлора будетъ въ особомъ положеніи, а слѣдовательно долженъ имѣть особую величину молекулярной плотности. Дѣйствительно, предполагая, что строеніе C_2Cl_4 будетъ

Cl Cl
\ /
C
| \Cl
C //
/
Cl

мы должны принять для одного атома хлора $MD{=}169{,}1$ и тогда для самого вещества C_2Cl_4 получимъ $(MD){=}901{,}63$, что отличается отъ опытной $MD{=}902{,}87$ всего на 0,13°/₀.

Разсматриваемое измѣненіе величины молекулярной плотности хлора мы особенно хорошо можемъ провѣрять на продуктахъ охлоренія этана. Въ пентахлорэтанѣ C_2HCl_5 мы имѣемъ 3 атома хлора съ молекулярной плотностью$=$219,0, а два съ $MD{=}203{,}9$; въ двуохлоренномъ хлор. этиленѣ $C_2H_2Cl_4$ $2Cl{=}219{,}0$ и $2Cl{=}203{,}9$, въ изомерномъ послѣднему двуохлоренномъ хлор. этилиденѣ $3Cl{=}219{,}0$ и $1Cl{=}169{,}1$; въ охлоренномъ хлор. этиленѣ $C_2H_3Cl_3$: $2Cl{=}219{,}0$ и $1Cl{=}169{,}1$, въ его изомерѣ охлоренномъ хлор. этилиденѣ $1Cl{=}219{,}0$ и $2Cl{=}192{,}3$ (атомы хлора, имѣющіе $MD{=}219{,}0$, означены знакомъ °).

Cl Cl $MD = 1141,75$
\/
CH
| $(MD) = 1141,30$
CCl_3
Пентахлор. этанъ.

$CH_2.Cl$ $MD = 911,98$
|
CCl^0_3 $(MD) = 903,56$
Двухлор. хлор. этилиденъ.

Cl^0 Cl
\/
CH $MD = 923,46$
|
Cl^0—CH—Cl $(MD) = 923,26$
Двухлор. хлор. этиленъ.

CH_3 $MD = 679,12$
|
Cl—C—Cl $(MD) = 682,03$
|
Cl^0
Охлор. хлор. этилиденъ.

$CH_2.Cl$ $MD = 689,34$
|
Cl^0—CH—Cl^0 $(MD) = 685,53$
Охлор. хлор. этиленъ.

Оба изомерныхъ двузамѣщенныхъ этана $C_2H_4Cl_2$ содержатъ хлоръ съ $MD = 192,3$ и отличаются только тѣмъ, что одинъ изъ нихъ, какъ сказано выше, имѣетъ двууплотненную частицу.

Намъ остается теперь упомянуть еще только о трехъ веществахъ, не относящихся ни къ одному изъ разсмотрѣнныхъ классовъ соединенiй: хлорпикринѣ, эпихлоргидринѣ и диметилхлорформамидѣ. Для перваго изъ нихъ $C(NO_2)Cl_3$ имѣемъ $MD = 990,34$, что совершенно точно отвѣчаетъ нахожденiю въ немъ хлора и азота съ молекулярной плотностью, свойственной этимъ элементамъ въ ихъ свободномъ состоянiи; принимая $Cl = 219,0$ и $N = 89,0$ находимъ для этого вещества $(MD) = 992,07$, что отличается отъ опытной на $0,17\%$. Въ эпихлоргидринѣ C_3H_5OCl хлоръ также имѣетъ $MD = 219,0$; для этого вещества опытная величина молекулярной плотности $MD = 416,09$, а $(MD) = 418,24$, разн. $= +0,51\%$.

Диметилхлорформамидъ C(—Cl)(=O)(—$N(CH_3)_2$) имѣетъ $MD = 464,56$, для частицы приведеннаго строенiя, принимая $Cl = 192,3$, находимъ $(MD) = 457,81$, а для двууплотненной 470,59, т. е. димитилхлорформамидъ представляетъ смѣсь нормальной и двуполимеризованной частицъ, для каковой имѣемъ $(MD) = 464,20$, т. е. величину совершенно согласную съ опытной.

Такимъ образомъ изслѣдованiе молекулярной плотности различныхъ хлоросодержащихъ веществъ приводитъ насъ къ слѣдующимъ результатамъ:

1. Свободный хлоръ имѣетъ молекулярную плотность $= 219,0$ и съ таковой величиной является во многихъ своихъ соединенiяхъ, особенно содержащихъ болѣе одного атома этого элемента.

2. При вступленiи въ соединенiе съ другими элементами (безразлично какими) происходитъ вообще уменьшенiе величины мо-

лекулярной плотности хлора, которая становится=203,9—192,3—169,1—157,5 смотря по тѣмъ условіямъ, въ какихъ находится атомъ этого элемента. Въ парообразныхъ углеводородахъ она=157,5, въ однозамѣщенныхъ безкислородныхъ веществахъ=169,1, а въ содержащихъ два и болѣе его атомовъ 192,3 и 203,9 и 219,0, смотря по количеству хлора. Въ веществахъ, содержащихъ кислородъ, она обыкновенно=192,3 когда находится одинъ атомъ хлора, или же 203,9 и 219,0, когда имѣется нѣсколько послѣднихъ.

3. Стоя рядомъ съ атомомъ углерода, связаннымъ двойной связью съ другимъ такимъ же, хлоръ нарушаетъ сказанную двойную связь, становясь трехатомнымъ, не измѣняя величины своей молекулярной плотности; групировка $\begin{matrix} -C \\ -C \end{matrix} \!\!>\! Cl^-$ всегда даетъ для Cl величину MD=169,1. Такое свойство хлора не распространяется на двойную связь углеродныхъ атомовъ, отстоящую отъ него даже на одинъ атомъ углерода. Въ такихъ случаяхъ (хлор. аллилъ) двойная связь сохраняется.

Глава VII. Сѣрнистыя соединенія.

Какъ извѣстно, сѣра во многихъ отношеніяхъ является аналогомъ кислорода; это обстоятельство совершенно ясно выступаетъ при изученіи молекулярной плотности этого элемента и его соединеній. Здѣсь мы встрѣчаемся почти со всѣми тѣми особенностями, которыя мы видѣли при кислородѣ; такъ двойная связь между сѣрой и углеродомъ, подобная той, которая имѣется въ карбонильной группѣ C=O, производитъ также увеличеніе молекулярной плотности содержащаго ея вещества на +4,84, группа $S<^C_C$, подобно группѣ $O<^C_C$, даетъ — 7,74 и т. д. Но на ряду съ этимъ замѣчаются и нѣкоторыя отличія: такъ молекулярная плотность самой сѣры не находится въ зависимости отъ числа ея атомовъ, входящихъ въ составъ даннаго соединенія, и представляетъ простую сумму, а не выражается формулой $(p+1)$ O, какъ при кислородѣ. Далѣе: сѣра является по отношенію къ кислороду элементомъ электроположительнымъ и можетъ давать съ нимъ соединенія аналогичныя тѣмъ, которыя образуетъ съ этимъ элементомъ углеродъ, такъ напр. SO_2. Вслѣдствіе этого группировка S=O даетъ въ величинѣ молекулярной плотности содержащихъ ее веществъ также

увеличеніе$=+4,84$, а группировка $O<{C \atop S}$ даетъ$-7,74$. Принимая во вниманіе эти соображенія, мы получаемъ весьма близкія между собою величины молекулярной плотности для сѣры изъ содержащихъ ея соединеній, вычисляя по извѣстнымъ уже намъ пріемамъ. Такъ находимъ:

		MD.	*MD* для S.	(*MD*) для соединенія.	Разн. въ %.
Бутилмеркаптанъ	$C_4H_{10}S$	286,18	121,58	285,80	— 0,13
Амилмеркаптанъ	$C_5H_{12}S$	328,63	122,40	327,43	— 0,36
Метилэтилксантогенатъ	$C_4H_8S_2O$	480,43	120,74	481,34	+ 0,19
Діэтил »	$C_5H_{10}S_2O$	519,75	119,59	522,97	+ 0,62
Метилпропил »	—	521,93	120,68	—	+ 0,19
Этилпропил »	$C_6H_{12}S_2O$	560,96	119,38	564,60	+ 0,64
Сѣрнистый этилъ	$C_4H_{10}S$	282,95	122,22	281,93	— 0,36
Сѣрнистый аллилъ	$C_6H_{10}S$	351,34	122,81	349,73	— 0,45
			Среднее=121,20		

Почти совершенно такую же величину мы находимъ для свободнаго элемента, для котораго изъ наблюденій Гладстона имѣемъ $n_D=1,9295$ при $d=1,8063$, откуда $D=3,7965$ и $MD=121,40$. Такимъ образомъ мы можемъ считать твердо установленнымъ тотъ фактъ, что сѣра въ двуатомномъ состояніи имѣетъ молекулярную плотность $MD=121,2$. Вычисленныя съ помощью этой величины молекулярныя плотности вышеприведенныхъ веществъ, какъ видно, совершенно согласуются съ найденными при опытѣ; то же самое мы встрѣчаемъ и при остальныхъ веществахъ, содержащихъ этотъ элементъ въ двуатомномъ состояніи, и вездѣ разница не превышаетъ 1% [1]). Такъ, для газообразнаго сѣрнистаго водорода SH_2 имѣемъ $MD=120,63$ и $(MD)=119,27$, для сѣроуглерода CS_2 опытъ даетъ $MD=273,88$, полагая же, что вещество находится въ полимерномъ состояніи и имѣетъ строеніе $S=C\langle{S \atop S}\rangle C=S$, находимъ $(MD)=$ $=273,08$. Любопытный случай представляютъ двусѣрнистый этилъ $C_4H_{10}S_2$, тетрасѣрнистый этилъ $C_4H_{10}S_4$ и діоксисульфокарбоновые эфиры. Для перваго вещества принимается строеніе $C_2H_5.S-S.C_2H_5$ и изъ опытныхъ данныхъ находимъ $MD=407,34$, вычисленіе же даетъ $(MD)=407,00$, такъ какъ группировки $S\langle{C \atop C}$, дающей умень-

[1]) Исключеніе представляютъ этилмеркаптанъ и сѣрнистый амилъ, гдѣ она больше 1%, но очевидно мы имѣемъ въ этомъ случаѣ дѣло съ недостаточно точными опредѣленіями или нечистыми препаратами.

шеніе молекулярной плотности на —7,74, здѣсь мы не встрѣчаемъ,

а имѣемъ лишь расположеніе:

$$\begin{array}{c} C-S \\ | \\ C-S \end{array}$$

отличное отъ нея и не производящее какого-либо специфическаго измѣненія. То же самое видимъ и при тетрасѣрнистомъ этилѣ $C_4H_{10}S_4$, для котораго имѣемъ *MD*=637,42 и (*MD*)=649,40; разность=1,9°/₀ несомнѣнно объясняется недостаточной чистотой изслѣдованнаго препарата, который получить въ чистомъ видѣ, какъ хорошо извѣстно, весьма не легко. Діоксисульфокарбоновымъ эфирамъ приписывается строеніе:

$$\begin{array}{l} S-C{\Large<}^{S}_{OR} \\ | \\ S-C{\Large<}^{OR}_{S} \end{array}$$

. Изъ числа ихъ изслѣдованы этильный и пропильный, для которыхъ найдено:

	MD	(*MD*)	$(MD)_1$	Разн. въ °/₀
Діоксисульфокарбоновый этилъ $C_6H_{10}S_4O_2$	863,65	914,65	860,47	+0,37
» пропилъ $C_8H_{14}S_4O_2$	943,11	997,91	943,73	+0,06

Большая разница между опытной величиной и вычисленной (*MD*) изъ формулы показываетъ, что мы здѣсь имѣемъ дѣло съ переходомъ кислорода въ четырехатомное состояніе и дѣйствительно, предполагая таковое, найдемъ, что строеніе, напр., этильнаго эфира должно выразиться формулой

$$\begin{array}{l} S-C{\Large<}^{S}_{O-C_2H_5} \\ | \\ S-C{\Large<}^{OH(C_2H_4)}_{S} \end{array}$$

т. е. оба атома кислорода находятся въ четырехатомномъ состояніи, но одинъ изъ нихъ въ гидраллоформѣ и нужно ожидать, что при дальнѣйшемъ усложненіи состава, у гомологовъ этихъ веществъ мы встрѣтимъ уже новую аллотропію кислорода и они будутъ имѣть строеніе

$$\begin{array}{l} S-C{\Large<}^{S}_{O-R} \\ | \\ S-C{\Large<}^{O-R}_{S} \end{array}$$

Не менѣе любопытными веществами являются эфиры сульфо- и изосульфоціановой кислотъ, гдѣ мы находимъ полное подтвержденіе тѣхъ заключеній, которыя нами были получены при изслѣдованіи веществъ, заключающихъ ціановую группу. Здѣсь мы имѣемъ

		MD
Сульфоціановый метилъ	CN | S.CH_3	279,76
» этилъ	$NC.SC_2H_5$	316,82
Изосульфоціановый метилъ	$S{=}C{=}N.CH_3$	254,35
» этилъ	$SC{=}NC_2H_5$	289,12
» аллилъ	$SC{=}N.C_3H_5$	326,40
» фенилъ	$SC{=}N.C_6H_5$	418,33

Метильные эфиры обѣихъ кислотъ содержатъ азотъ въ трехатомномъ состояніи, при чемъ изосульфоціановый метилъ имѣетъ двууплотненную частицу; имъ такимъ образомъ принадлежитъ строеніе:

C≡N | S.CH_3 — *MD*=279,76, (*MD*)=279,66
Сульфоціановый метилъ

C<(S)(S)>C, ‖ NCH_3 ‖ NCH_3 — *MD*=254,35, (*MD*)=252,36
Изосульфоціановый метилъ

Въ сульфоціановомъ эфирѣ, какъ содержащемъ ціановую группу, одинъ атомъ углерода является, какъ видно, съ молекулярной плотностью, свойственной этому элементу въ свободномъ состояніи, что, какъ мы видѣли, есть общее явленіе въ ціанистыхъ соединеніяхъ. При усложненіи состава, т. е. при увеличеніи числа атомовъ углерода и водорода въ обоихъ рядахъ происходитъ измѣненіе молекулярной плотности азота, который становится пятиатомнымъ; такъ для сульфоціановаго этила имѣемъ *MD*=316,82, принимая же въ немъ азотъ трехатомнымъ, находимъ (*MD*)=321,30, а считая его въ пятиатомномъ состояніи (*MD*)=309,70, среднее=315,50. При изоэфирахъ аллотропія азота выражена полнѣе; тамъ при этильномъ, а также и аллильномъ эфирахъ этотъ элементъ является всецѣло пятиатомнымъ; такъ имѣемъ

		MD	(*MD*)	$(MD)_1$	Разн. въ %
Изосульфоціановый этилъ	$CS.NC_2H_5$	289,12	302,71	291,11	+ 0,69
» аллилъ	$CS.NC_3H_5$	326,40	336,61	325,01	— 0,42

Въ изосульфоціановомъ фенилѣ аллотропія азота доходитъ до предѣла и этотъ элементъ оказывается семиатомнымъ, съ *MD*=33,4,

при чемъ частица самого вещества оказывается полимеризованной на подобіе метильнаго эфира, что даетъ (MD)=420,90, тогда какъ изъ опытныхъ данныхъ находимъ MD=418,33, разн. =+0,61%.

Во всѣхъ разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ веществахъ сѣра является элементомъ двухатомнымъ, но извѣстны ея многочисленныя соединенія, гдѣ она выступаетъ съ большею атомностью: такъ, въ сѣрнистомъ ангидридѣ SO_2 она четырехатомна, а въ сѣрномъ SO_3 даже шестиатомна. Изслѣдованіе молекулярной плотности такихъ соединеній вполнѣ подтверждаетъ это обстоятельство. Обратимся сначала къ тѣмъ соединеніямъ, гдѣ сѣра является въ качествѣ четырехатомнаго элемента и для вывода ея молекулярной плотности въ такомъ состояніи разсмотримъ этильный эфиръ сѣрнистой кислоты, являющійся для этой цѣли весьма удобнымъ веществомъ въ виду совершенной ясности его строенія $S{=}O\begin{smallmatrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{smallmatrix}$. Для этого вещества изъ опытныхъ данныхъ находимъ MD=599,0, изъ формулы же его $SO_3C_4H_{10}$ вычислены

$$C_4=158,8;\ H_{10}=9,67;\ O_3=292,52;\ O^{=}=+4,84;\ 2O^{<}=-15,48$$

что даетъ въ суммѣ 450,35, т. е. на долю сѣры приходится 148,65— величина, какъ видно, много большая той, которая была получена нами для двухатомной сѣры и которая=121,2. Очевидно, что при измѣненіи съ увеличеніемъ атомности этого элемента происходитъ не уменьшеніе величины его молекулярной плотности, какъ это имѣетъ мѣсто для углерода, кислорода и азота, а увеличеніе; при томъ ясно, что величина измѣненія осталась та же самая, т. е. =11,6.n; принимая за основу величину 121,2, получимъ для сѣры четырехатомной 132,8 или 144,4; изъ опытныхъ данныхъ мы сейчасъ нашли величину очень близкую къ послѣдней и =148,65; очевидно, что разница обусловливается только ошибками опыта; принимая за величину молекулярной плотности четырехатомной сѣры MD=144,4, имѣемъ для $SO_3C_4H_{10}$: (MD)=594,75, что отличается отъ опытной величины всего на 0,70%. Къ такому же заключенію приводитъ изслѣдованіе хлористаго тіонила $SOCl_2$ и особенно сѣрнистаго ангидрида, изслѣдованнаго какъ въ жидкомъ, такъ и въ газообразномъ состояніи. Для хлористаго тіонила $SO\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$ имѣемъ

MD=640,81, принимая же въ немъ S=144,4 и Cl=203,9, находимъ (*MD*)=636,21, разн.=—0,71%. Для сѣрнистаго ангидрида въ газообразномъ состоянiи имѣемъ *MD*=401,28, а въ жидкомъ==403,26; вычисленная величина (*MD*)=403,09, принимая, что кислородъ находится въ сѣрнистомъ ангидридѣ съ молекулярной плотностью, принадлежащей ему въ свободномъ состоянiи, т. е.=126,44. Такимъ образомъ для четырехатомной сѣры мы можемъ принять съ полной увѣренностью *MD*=144,4 и тогда для сѣры въ шестиатомномъ состоянiи будемъ имѣть *MD*=167,6 и дѣйствительно, изслѣдуя такiя соединенiя, гдѣ этотъ элементъ является со сказанной атомностью, мы видимъ точное подтвержденiе этому. Такъ, для изомернаго сѣрнистокислому этилу этильнаго эфира этилсульфокислоты

$$SO_2 \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

имѣемъ *MD*=625,00 и (*MD*)=630,53, разн.=+0,88%; точно также находимъ для метильнаго и этильнаго эфировъ сѣрной кислоты

		MD	(*MD*)	Разн. въ %
Сѣрнокислый метилъ	$SO_4C_2H_6$	665,64	672,14	+ 0,96
» этилъ	$SO_4C_4H_{10}$	750,67	755,44	+ 0,63

при чемъ одинъ атомъ кислорода находится въ четырехатомномъ состоянiи, т. е. строенiе, напр., сѣрнокислаго этила будетъ $SO_2 \begin{cases} O.C_2H_5 \\ OH(C_2H_4) \end{cases}$. Для хлорангидрида бензолсульфокислоты $SO_2 \begin{cases} C_6H_5 \\ Cl \end{cases}$ находимъ *MD*=763,92 и (*MD*)=764,63 при Cl=169,1, точно также для хлорсульфоновой кислоты $SO_2 \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$ гдѣ имѣемъ *MD*=632,48 и (*MD*)=635,99 при Cl=169,1. Для хлор. сульфурила SO_2Cl_2 опытная величина молекулярной плотности *MD*=854,42, а (*MD*)==864,29; разница=+1,15% несомнѣнно объясняется недостаточной чистотой препарата, какъ извѣстно очень трудно получаемаго въ совершенно чистомъ состоянiи; замѣтимъ, что кислородъ въ хлор. сульфурилѣ является съ молекулярной плотностью свободнаго элемента. Намъ остается теперь разсмотрѣть любопытный вопросъ о молекулярной плотности самой сѣрной кислоты.

Въ этомъ соединеніи сѣра принимается за шестиатомную и строеніе ея будетъ слѣдовательно $S\begin{cases}-OH\\=O\\=O\\-OH\end{cases}$. Такая формула требуетъ $(MD)=681,11$, если допустить, что въ этомъ веществѣ кислородъ имѣетъ молекулярную плотность свободнаго элемента; изъ опытныхъ данныхъ (Бухкремера) мы дѣйствительно находимъ для сѣрной кислоты $MD=687,47$, что составляетъ разницу съ вычисленной величиной $=-0,92\%$. Такимъ образомъ въ эфирахъ сѣрной кислоты кислородъ имѣетъ обычную величину молекулярной плотности, а въ самой кислотѣ и хлор. сульфурилѣ онъ оказывается съ MD, присущей ему въ свободномъ состояніи. Какъ извѣстно, сѣрная кислота весьма жадно соединяется съ водой, при чемъ развивается большое количество тепла, указывающее на то, что здѣсь происходитъ энергическое взаимодѣйствіе. По изслѣдованіямъ Томсена, наибольшее количество тепла при этомъ выдѣляется при смѣшеніи 1 ч. сѣрной кислоты съ 1 ч. H_2O; такъ онъ нашелъ

n	$(H_2SO_4,\ nH_2O)$
1	6,38
2	9,42
3	11,14

Это обстоятельство указываетъ на то, что здѣсь, вѣроятно, происходитъ настоящее химическое соединеніе между SO_4H_2 и H_2O. Въ такомъ случаѣ самымъ естественнымъ предположеніемъ является то, что вновь образовавшееся соединеніе SO_5H_4 будетъ имѣть строеніе $S\begin{cases}=O\\\equiv(HO)_4\end{cases}$ и реакція сводится на превращеніе одного карбонильнаго кислорода въ сѣрной кислотѣ въ гидроксильный; но изслѣдованіе молекулярной плотности одноводнаго гидрата сѣрной кислоты показываетъ, что дѣло обстоитъ иначе. Гладстонъ именно получилъ для смѣси $1SO_4H_2+1H_2O$ $n_D^{13}=1,43384$ при $d=1,767$, откуда находимъ $D=6,7428$ и $MD=782,16$, а эта величина показываетъ, что здѣсь сѣра должна находиться въ четырехатомномъ состояніи и данное соединеніе SO_5H_4 имѣетъ строеніе $(HO)_3S-O.OH$, которое требуетъ при $O=126,44:(MD)=776,60$, каковая величина отличается отъ опытной только на $-0,71\%$, тогда какъ принимая строеніе $(HO)_4S=O$ находимъ $(MD)=804,64$.

Такимъ образомъ, изслѣдованіе сѣрнистыхъ соединеній приводитъ насъ къ слѣдующимъ результатамъ:

1. Свободная сѣра имѣетъ молекулярную плотность $MD = 121,2$ и съ таковой величиной она является въ тѣхъ своихъ соединеніяхъ, гдѣ она функціонируетъ въ качествѣ элемента двухатомнаго. При измѣненіи ея атомности молекулярная плотность увеличивается на 23,2 и $S^{IV} = 144,4$, а $S^{VI} = 167,6$.

2. Въ своихъ соединеніяхъ сѣра во многомъ напоминаетъ кислородъ; такъ напр. группировка $S\langle^{C}_{C}$ производитъ такое же уменьшеніе величины молекулярной плотности содержащаго ее соединенія, какъ группировка $O\langle^{C}_{C}$; подобное же вліяніе оказываетъ группировка $O\langle^{S}_{C}$, т. е. сѣра по отношенію къ кислороду является электроположительнымъ элементомъ, почему группировка $C = S$ даетъ то же, что $C = O$, т. е. увеличеніе на $+4,84$, также какъ и группировка $S = O$.

Нашъ обзоръ молекулярной плотности органическихъ соединеній конченъ. Нами разсмотрѣно 956 веществъ, относящихся къ самымъ разнообразнымъ типамъ химическихъ соединеній, и во всѣхъ случаяхъ мы видѣли полное согласіе теоретически выведенныхъ величинъ съ находимыми изъ опытныхъ данныхъ. Это обстоятельство позволяетъ думать, что введеніе въ науку новаго метода изслѣдованія не будетъ безплодно, но поведетъ къ большему расширенію нашихъ понятій о строеніи химическихъ соединеній. Въ особенности интересными будутъ теперь отступленія отъ законностей уже найденныхъ, такъ какъ такія отступленія обѣщаютъ дать новыя точки зрѣнія на строеніе представляющихъ ихъ веществъ и на самый вопросъ о молекулярной плотности элементовъ и ихъ соединеній.

17 января 1902 г.
Казань.

№№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	$(MD)_1$	Разн. въ %
1	Хлоръ	Cl	35,5	0	0,0031790	1,000773	6,1705	219,00	—	—	
2	Хлористый водородъ	ClH	36,5	0	0,0016344	1,000447	5,4900	200,38	201,00	201,00	
3	» метилъ.	$CH_3.Cl$	50,5	0	0,002261	1,000870	3,8989	197,03	196,23	196,23	
4	» этилъ	C_2H_5Cl	64,5	0	0,0028880	1,001179	3,6749	236,83	237,87	237,87	
5	» изопропилъ . . .	C_3H_7Cl	78,5	20	0,8898	1,38856	3,7600	295,63	291,10	293,03	
6	» изобутилъ. . . .	C_4H_9Cl	92,5	19	0,8626	1,39790	3,5747	330,54	332,73	332,73	
7	» изоамилъ	$C_5H_{11}Cl$	106,5	18,2	0,87197	1,40970	3,5131	374,15	374,37	374,37	
8	» третичный амилъ .	—	—	13,5	0,86989	1,40820	3,5181	374,67	—	—	
9	» аллилъ гав. . . .	C_3H_5Cl	76,5	0	0,003426	1,001444	3,5600	272,34	271,77	271,77	
	» » жидк. . .	—	—	20	0,9379	1,41538	3,7423	286,26	283,37	285,28	
10	Монохлоргексаметиленъ . . .	$C_6H_{11}Cl$	108,5	18	0,9765	1,45552	3,5613	422,00	422,77	422,77	
11	Хлоргексагидрацимолъ. . . .	$C_{10}H_{19}Cl$	174,5	18	0,9350	1,46179	3,4024	593,71	589,30	591,23	
12	Тетрагидромонохлортолуолъ. .	$C_7H_{11}Cl$	130,5	18	1,0210	1,48891	3,5361	461,46	456,67	462,47	
13	Хлортетрагидроцимолъ . .	$C_{10}H_{17}Cl$	172,5	17	0,9700	1,48001	3,4144	588,96	581,56	589,24	
	Хлорангидр. изъ дигидроэйкарвеола.	—	—	18	0,935	1,46179	3,4024	586,91	—	—	
14	Хлористый фенхилъ	—	—	20	0,9835	1,47566	3,4954	602,95	596,06	598,00	—0,82

№№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	$(MD)_1$	Разн. въ °/₀.
15	Дигидрохлорцимолъ.	$C_{10}H_{15}Cl$	170,5	17	0,9900	1,49712	3,3825	576,71	573,82	579,62	
16	Хлор. изъ дигидроэйкарвона .	—	—	18	1,02	1,5125	3,3965	579,10	—	—	
17	2. Хлор. $\Delta-^{1,3}$ терпадіенъ . .	—	—	20,0	1,023	1,5162	3,3858	577,27	—	—	
18	2-Хлорцимолъ *.	$C_{10}H_{13}Cl$	168,5	17,0	1,017	1,51118	3,3937	571,83	566,09	571,70	
19	» *.	—	—	18,0	1,01	1,50782	3,3892	570,68	—	—	
20	Хлорбензолъ 1	C_6H_5Cl	112,5	20	1,10644	1,5245	3,6231	407,60	399,57	405,37	
	» 2	—	—	20	1,1066	1,52479	3,6121	406,36	—	—	
21	» 2	—	—	20	1,0812	1,5238	3,5444	448,36	441,20	447,00	
22	м-хлортолуолъ	—	—	20	1,07166	1,5214	3,5266	446,11	—	—	
23	п- »	—	—	20	1,06923	1,5199	3,5266	446,11	—	—	
24	Хлор. бензилъ	—	—	7	1,099	1,5415	3,4940	441,29	—	—	
25	м-монохлоранилинъ	C_6H_6ClN	127,5	20,7	1,2142	1,59424	3,5765	456,00	457,13	457,13	
26	α-хлорхинолинъ	C_9H_6ClN	163,5	24,6	1,2464	1,63417	3,4854	569,85	559,79	573,33	
27	Монохлороуксусная кислота. .	$C_2H_3ClO_2$	94,5	Изъ 19,6°/₀ раствора въ H_2O			5,3050	501,32	480,05	502,83	
	» » . .	—	—	» 10,11°/₀ » » H_2O			5,3107	501,86	—	—	

№№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	$(MD)_1$	Разн. въ %.
28	Монохлороуксусный этилъ . .	$C_4H_7ClO_2$	122,5	20	1,1585	1,42274	4,5518	557,60	—	553,59	—0,71
29	Хлорпропіоновый этилъ . . .	$C_5H_9ClO_2$	136,5	—	1,0869	1,4185	4,2984	586,73	584,38	584,38	
30	Хлоризомасляный этилъ . . .	$C_6H_{11}ClO_2$	150,5	—	1,0517	1,42458	4,1165	619,53	626,02	615,38	
31	*d*-Хлорпропіоновый бутилъ. . .	$C_7H_{13}ClO_2$	164,5	20	1,0312	1,4247	4,0353	663,80	667,65	657,01	
32	Хлороуксусный амилъ. . . .	—	—	20	1,0438	1,4340	4,0080	659,31	—	—	
33	Хлорянтарный метилъ . . .	$C_6H_9ClO_4$	180,5	20	1,2513	1,4436	4,7163	581,29	842,26	853,26	
34	» этилъ	$C_8H_{13}ClO_4$	208,5	20	1,1493	1,4372	4,3844	904,24	913,93	903,29	
35	» изопропилъ . .	$C_{10}H_{17}ClO_4$	236,5	20	1,0925	1,4412	4,1353	977,99	994,19	972,91	
36	» изобутилъ . .	$C_{12}H_{21}ClO_4$	264,5	20	1,0524	1,4403	3,9906	1058,13	1080,46	1059,18	
37	» изоамилъ . . .	$C_{14}H_{25}ClO_4$	292,5	20	1,0319	1,4436	3,8875	1136,81	1163,72	1142,44	
38	» *l*-амилъ . . .	—	—	20	1,0305	1,4436	3,8824	1135,60	—	—	
39	» *in*-амилъ . . .	—	—	20	1,0314	1,4430	3,8881	1137,27	—	—	
40	Хлорфумароэтильный эфиръ .	$C_8H_{11}ClO_4$	206,5	—	1,19517	1,4598	4,3652	901,41	906,20	895,56	—0,65
41	Хлорфумаровый амилъ . . .	$C_{14}H_{23}ClO_4$	290,5	20	1,0560	1,4613	3,8461	1117,29	1122,09	1111,45	
42	Хлормалеиновый амилъ . . .	—	—	20	1,0555	1,4592	3,8595	1121,18	—	1122,09	

№№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	(MD)₁	Разн. въ %
43	*d*-фенилхлороуксусный метилъ.	$C_9H_9ClO_2$	184,5	20	1,2087	1,5261	3,9372	726,40	734,48	722,00	
44	» этилъ .	$C_{10}H_{11}ClO_2$	198,5	20	1,1594	1,5152	3,8431	762,85	776,12	760,64	
45	» пропилъ	$C_{11}H_{13}ClO_2$	212,5	20	1,1278	1,5095	3,7739	801,95	817,75	802,27	
46	Хлористый ацетилъ	C_2H_3ClO	78,5	20	1,1051	1,38976	4,6644	366,15	358,61	365,00	
47	» пропіонилъ . . .	C_3H_5ClO	92,5	20	1,0646	1,40507	4,3428	401,70	400,25	400,25	
48	» норм. бутирилъ .	C_4H_7ClO	106,5	20	1,0277	1,41209	4,1294	439,78	441,88	441,88	
49	» изобутирилъ . .	—	—	20	1,0174	1,40789	4,1250	439,31	—	—	
50	» изовалерилъ . .	C_5H_9ClO	120,5	20	0,9887	1,41555	3,9436	475,20? (480,00	483,51	483,51	
51	» бензоилъ. . . .	C_7H_5ClO	140,5	20	1,2122	1,55369	3,7841	531,66	550,34	531,96	
52	Эпихлоргидринъ.	C_3H_5ClO	92,5	20	1,1848	1,43969	4,4983	416,09	418,24	418,24	
53	Диметилхлорформамидъ . . .	O_3H_6ClON	107,5	22,1	1,1657	1,45196	4,3206	464,45	457,81	464,20	
54	Хлористый этиленъ 1 . . .	$C_2H_4Cl_2$	99	20	1,25014	1,44432	4,7027	465,27	464,00	465,93	
	» » 3 . . .	—	—	20	1,2521	1,44432	4,7104	466,33	—	—	
55	Хлористый этилиденъ 1 . . .	—	—	20	1,17503	1,41679	4,6745	462,77	—	464,00	
	» » 3 . . .	—	—	20	1,1743	1,41655	4,6740	462,72	—	—	

№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	$(MD)_1$	Разн. въ $^0/_0$.
56	Дихлор. триметиленъ	$C_3H_4Cl_2$	111	20	1,2105	1,4402	4,5906	509,55	512,40	512,40	+0,57
57	Двухлор. нафталинъ	$C_{10}H_8Cl_2$	199	12,5	1,287	1,6272	3,6301	722,39	693,93	719,07	
58	Изопропилдихлораминъ . . .	$C_3H_7Cl_2N$	128	23,0	1,1454	1,45248	4,2427	543,06	540,00	540,00	
59	Изобутилдихлораминъ	$C_4H_9Cl_2N$	142	24,0	1,0895	1,44843	4,0666	577,45	581,63	581,63	
60	Изоамилдихлораминъ	$C_5H_{11}Cl_2N$	156	25,7	1,0273	1,44381	3,8685	603,48	600,07	600,07	
61	Дихлороуксусная кислота 1. .	$C_2H_2Cl_2O_2$	129	Изъ 29,82% раств. въ H_2O			5,5647	717,84	708,12	720,85	
	» » 2. .	—	—	» 20,79% » » H_2O			5,5928	721,47	—	—	
62	Двухлороуксусный этилъ. . .	$C_4H_6Cl_2O_2$	157	20	1,2821	1,4386	4,8682	763,76	757,28	768,13	
63	Двухлорпропіоновый этилъ. .	$C_5H_8Cl_2O_2$	171	—	1,2461	1,44815	4,7090	805,23	798,92	798,92	— 0,78
64	Хлор. фталилъ	$C_8H_4Cl_2O_2$	203	20	1,4089	1,56919	4,2989	872,64	894,83	872,57	0
65	Хлороформъ	$CHCl_3$	119,5	20	1,4898	1,44671	5,5782	666,59	667,10	667,10	
	»	—	—	0	0,0053067	1,000436	5,5920	668,24	—	—	
66	Охлор. хлор. этиленъ. . . .	$C_2H_3Cl_3$	133,5	22	1,4458	1,47192	5,1636	689,34	685,53	685,53	
67	» » этилиденъ . . .	—	—	21	1,3345	1,43765	5,0871	679,12	682,03	682,03	
68	Трихлороуксусная кислота . .	$CHCl_3O_2$	163,5	Изъ 10,29% раств. въ H_2O			5,7220	935,55	926,12	938,90	
69	Трихлормасляная кислота . .	$C_4H_5Cl_3O_2$	191,5	» 15,44% » » H_2O			5,1282	982,05	982,69	982,69	

№№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	(MD)₁	Разн. въ °/₀.
70	Трихлоруксусный этилъ . . .	$C_4H_5Cl_3O_2$	191,5	20	1,3826	1,45068	5,1380	983,92	990,04	990,04	+0,52
71	Хлорангадр. хлороянтарн. кисл.	$C_4H_3Cl_3O_2$	189,5	20	1,5002	1,4840	5,2462	994,19	997,19	997,19	
72	Хлораль.	C_2HCl_3O	147,5	20	1,5121	1,45572	5,5654	820,89	821,38	821,38	
73	Бутилхлораль.	$C_4H_5Cl_3O$	175,5	20	1,3956	1,47554	4,9525	869,16	873,11	873,11	
74	Трихлорнитрометанъ	CCl_3NO_2	164,5	22,8	1,6511	1,46075	6,0204	990,34	979,29	992,07	
75	Четыреххлор. углеродъ . . .	CCl_4	154	20	1,5910	1,46072	5,8016	913,44	911,83	911,83	
76	» этиленъ . .	C_2Cl_4	166	12,5	1,6232	1,50870	5,4390	902,87	945,73	911,63	
77	Двуохлорн. хлор. этиленъ . .	$C_2H_2Cl_4$	168	22,1	1,5958	1,49352	5,4860	923,46	923,26	923,26	
78	» » этилиденъ. .	—	—	23,9	1,5466	1,48162	5,4285	911,98	903,56	903,56	
79	Пентахлорэтанъ.	C_2HCl_5	202,5	24,5	1,6697	1,50250	5,6531	1144,75	1141,30	1141,30	
80	Хлор. аммоній, кристал. . . .	NH_4Cl	56,5	—	1,5200	1,6422	5,4902	310,18	308,00	308,00	

1, 3, 4, 9 — Маскаръ L. T.
5 — Брюль L. T.
6 — Гладстонъ L. T.
7, 8—Янъ и Моллеръ Z. ph. Ch. **13**, 389.
9 bis Брюль L. T.
10—Перкинъ и Фортей J. Ch. S. **73**, 941.
11, 16, 17, 19—Клагесъ и Райтъ B. B. *1899*, 2550.
12,13,15,18—Клагесъ и Юнгенъ B. B. **29**, 315.
14 — Кондаковъ и Лучининъ Jour. pr. Ch. *1900*, 62, 7.
20 (1) 21, 22, 23—Зейбертъ B.B. **22**, 2522.
20 bis Гладстонъ L. T.
24 id.; 25 и 26—Брюль Z. ph. Ch. **16**, 214.
27, 61, 68, 69—Лебланъ Z. ph.Ch. **19**, 261.
28, 46—52, 62, 64, 70, 72, 73—Брюль L. T.
31—39 и 41—45—Вальденъ, Диссерт. и также 71.
40—Гладстонъ L. T. а также 57, 75, 76.
53—Брюль Z. ph. Ch. **22**, 373.
58—60 и 74 Брюль Z. ph. Ch. **16**, 214.
56—Брюль B. B. *1892*, 1952.
54 и 55 Вегманнъ (1) и Брюль (2) въ L. T.
65—Гагенъ и Лоренцъ въ L. T.
66, 67, 77—79 Канонниковъ L. T.
80—Гройлихъ въ L. T.

*

№№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	$(MD)_1$	Разн. въ %.
1	Сѣра	S	32	—	1,8063	1,9295	3,7965	121,40	—	—	
2	Сѣроводородъ.	SH_2	34	0	0,0015232	1,000644	3,5481	120,63	119,27	119,27	
3	Сѣроуглеродъ.	CS_2	76	20	1,2634	1,62789	3,6038	273,88	273,08	273,08	
4	Сѣрнистый ангидридъ газъ . .	SO_2	64	0	0,0028672	1,000686	6,2715	401,56	403,09	403,09	
	» » жидкость.	—	—	15	1,359	1,351	6,2992	403,14	—	—	
5	Бутилмеркаптанъ.	$C_4H_{10}S$	90	20	0,83573	1,43859	3,1798	286,18	285,80	285,80	
6	Амилмеркаптанъ.	$C_5H_{12}S$	104	20	0,83475	1,44118	3,1599	328,63	327,43	327,43	
	Сѣрнистый этилъ 1	$C_4H_{10}S$	90	—	0,83676	1,44233	3,1604	284,43	281,93	281,93	
7	» » 2	—	—	20	0,83676	1,44233	3,1604	284,43	—	—	
8	» аллилъ	$C_6H_{10}S$	114	26,8	0,88765	1,4877	3,0843	351,34	349,73	349,73	
9	Двусѣрнистый этилъ	$C_4H_{10}S_2$	122	20	0,99267	1,50633	3,3389	407,34	407,00	407,06	
10	Четырехсѣрнистый этилъ . .	$C_4H_{10}S_4$	186	15,6	1,20356	1,61983	3,4270	637,42	649,40	649,40	+1,90
11	Діоксисульфокарбоновый этилъ.	$C_6H_{10}S_4O_2$	242	24,8	1,26043	1,62417	3,5688	863,65	914,65	860,47	
12	» пропилъ.	$C_8H_{14}S_4O_2$	270	26,2	1,19661	1,60037	3,4950	943,11	997,91	943,73	
13	Метилэтилксантогенитъ . . .	$C_4H_8S_2O$	136	25,0	1,11892	1,54619	3,5326	480,43	481,34	481,34	
14	Діэтилксантогенитъ.	$C_5H_{10}S_2O$	150	26,8	1,0740	1,53224	3,4650	519,75	522,97	522,97	
15	Метилпропилксантогенитъ . .	—	—	24,8	1,08409	1,53554	3,4794	521,93	—	—	
16	Этилпропилксантогенитъ . . .	$C_6H_{12}S_2O$	164	26,1	1,05054	1,52636	3,4205	560,96	564,60	564,60	

№№		P	M	t	d	n	D	MD	(MD)	$(MD)_1$	Разп. въ %.
17	Сульфоціанистый метилъ. . .	C_2H_3SN	73	23,8	1,06935	1,46801	3,8461	279,76	279,76	279,66	
18	» этилъ . . .	C_2H_5SN	87	22,9	1,00715	1,46533	3,6417	316,82	321,30	315,50	
19	Изосульфоціанистый метилъ .	C_2H_3SN	73	37,2	1,06912	1,52576	3,4843	254,35	252,36	252,36	
20	» этилъ . .	C_3H_5SN	87	23,4	0,99525	1,51093	3,3233	289,12	302,71	291,11	
21	» аллилъ. .	C_4H_5SN	99	24,2	1,00572	1,52212	3,2970	326,40	336,61	325,01	
22	» фенилъ .	C_4H_5SN	135	23,4	1,12891	1,64918	3,0988	418,33	440,65	420,90	
23	Сѣрнистокислый этилъ . . .	$C_4H_{10}SO_3$	138	11	1,0982	1,4198	4,3421	599,00	594,75	594,75	—0,70
24	Этилсульфокислый этилъ . .	$C_4H_{10}SO_3$	138	22	1,14517	1,41959	4,5290	625,00	630,53	630,53	+0,88
25	Сѣрнокислый метилъ	$C_2H_6SO_4$	120	—	1,3269	1,3878	5,6304	665,64	—	672,11	+0,96
26	» этилъ	$C_4H_{10}SO_4$	154	16,1	1,17978	1,40391	4,8745	750,67	—	755,44	+0,63
27	Хлорангидр. бензолсульфокисл.	$C_6H_5SO_2Cl$	176,5	24,5	1,37478	1,54805	4,3282	763,92	764,63	764,63	
28	Хлорсульфоновая кислота . .	SO_3ClH	116,5	14	1,7633	1,4371	5,4290	632,48	635,99	635,99	
29	Хлор. сульфурилъ	SO_2Cl_2	135	12,4	1,68464	1,4454	6,3291	854,42	864,29	864,29	+1,15
30	Хлор. тіонилъ	$SOCl_2$	119	10,4	1,6554	1,5271	5,3850	640,81	636,21	636,21	—0,71
31	Сѣрная кислота	SO_4H_2	98	—	1,8252	1,43426	7,0151	687,47	681,11	681,11	
32	Первый гидратъ сѣрной кисл.	SO_5H_4	116	13	1,767	1,4384	6,7428	782,16	804,64	776,60	

1) Гладстонъ Journ. Ch. Soc.
2) L. T. Лоренцъ.
3) Назини L. T.
4 *a*) Кеттелеръ L. T.
4 *b*) Блекроде id.
8, 10 — 22) Назини и Скала, Rendic. dell' Acad. dei Lincei *1886*, 621.
9) 23) 7) 6) 5) 23) Назини L. T.
24) 27) 30) 28) Назини.
26) Назини и Скала L. T.
29) Назини и Касти L. T.
31) Бухкремеръ.
32) Гладстонъ, Proc. Roy. Soc.

Изъ химической лабораторіи Бактеріологическаго Института Московскаго Университета.

Къ вопросу объ оптической дѣятельности органическихъ соединеній.

Л. А. Чугаева.

I.

Благодаря ученію о продуктѣ асимметріи, внесенному въ науку французскимъ ученымъ Ги [1]), трудный вопросъ о соотношеніи между величиной вращательной способности органическихъ соединеній съ одной стороны и ихъ составомъ и строеніемъ съ другой, казалось, значительно приблизился къ разрѣшенію. По крайней мѣрѣ, позволительно было надѣяться, что новая теорія укажетъ путь, который дастъ возможность отыскать количественные законы, связывающіе величину вращательной способности съ химической природой оптически дѣятельнаго вещества.

Однако надежды, возлагавшіяся въ свое время на остроумную теорію произведенія асимметріи, не замедлили разсѣяться.

Мы обязаны въ особенности замѣчательнымъ изслѣдованіямъ нашего соотечественника проф. Вальдена въ Ригѣ установленіемъ правильнаго взгляда на степень примѣнимости теоріи Ги къ объясненію фактовъ.

Ссылаясь на подробные мемуары этого автора [2]), мы ограничимся здѣсь только указаніемъ на то, что въ цѣломъ рядѣ конкретныхъ случаевъ было констатировано полное отсутствіе параллелизма между ходомъ измѣненія теоретической функціи — произведенія асимметріи, вычисленной по формулѣ Ги—и фактически наблюденными величинами вращательной способности.

Приблизительно къ такому же выводу пришли и другіе авторы (Франкландъ, Пэрди, Бинцъ, Гольдшмидтъ и др.), занимавшіеся изученіемъ вращательной способности органическихъ соединеній.

---

[1]) Ph. A. Guye. Arch. du Sciences physiques et naturelles de Génève [3] 26, (*1891*). Bul. Soc. chim. [3] 15.

[2]) Ж. Р. Х. О. 30, 767. Тамъ же приведена и остальная литература, въ томъ числѣ и многочисленныя другія работы проф. Вальдена.

Въ виду этого въ настоящее время едва ли возможно считать теорію Ги сколько нибудь надежной путеводной нитью для дальнѣйшихъ изслѣдованій. Можетъ быть именно подъ впечатлѣніемъ крушенія этой теоріи, нѣкоторые авторы зашли въ своемъ скептицизмѣ уже слишкомъ далеко. Такъ Ландольтъ [1], извѣстный знатокъ поляриметріи, считаетъ самый вопросъ о количественномъ соотношеніи между оптической дѣятельностью и химической природой вещества, вопросомъ безнадежнымъ для разрѣшенія. Не раздѣляя этихъ опасеній, я думаю однако, что пока не будетъ дано сколько нибудь удовлетворительнаго теоретическаго базиса для дальнѣйшихъ изслѣдованій, эти послѣднія по необходимости должны будутъ имѣть только эмпирическій характеръ.

Ставши на эту точку зрѣнія, я около трехъ лѣтъ тому назадъ формулировалъ два эмпирическихъ правила, которымъ подчиняются измѣненія молекулярнаго вращенія въ ряду производныхъ одного и того же оптически дѣятельнаго комплекса, а именно принципъ положенія и принципъ постоянства молекулярнаго вращенія въ гомологическихъ рядахъ.

Оба эти принципа первоначально были выведены чисто эмпирическимъ путемъ изъ наблюденій надъ производными ментола, а потомъ уже распространены на цѣлый рядъ другихъ аналогичныхъ случаевъ.

Съ тѣхъ поръ, какъ были найдены указанныя правильности [2], появилось нѣсколько новыхъ изслѣдованій на ту же тему и всѣ они только подтвердили фактическую справедливость моихъ выводовъ.

Будучи въ теченіе послѣдняго времени отвлеченъ другими работами отъ изученія вопроса объ оптической дѣятельности, я только теперь получилъ возможность на нѣкоторое время вновь вернуться къ этому предмету.

Въ настоящей статьѣ я имѣю въ виду, во первыхъ, сообщить нѣсколько новыхъ данныхъ, подтверждающихъ вѣрность высказанныхъ мною правильностей [3]) относительно хода измѣненій молекулярнаго вращенія, а во вторыхъ сдѣлать кое какія замѣчанія по поводу нѣкоторыхъ изслѣдованій, касающихся того же вопроса.

Но прежде всего я позволю себѣ въ немногихъ словахъ напом-

---

[1]) Optisches Drehungsvermögen. 2 Auflage *1898*.

[2]) Berl. Ber. 31, 361; 1775 и 2451 (*1898*).

[3]) Данныя эти были получены мною еще въ 1898 году, и только недостатокъ времени мѣшалъ мнѣ опубликовать ихъ раньше.

нить тѣ основные выводы, къ которымъ я пришелъ въ моихъ прежнихъ изслѣдованіяхъ.

Представимъ себѣ какое нибудь оптически дѣятельное (слѣд. асимметрическое) соединеніе, способное давать рядъ производныхъ черезъ замѣщеніе одного или нѣсколькихъ атомовъ какими ни на есть симметрическими (слѣд. недѣятельными) атомами или радикалами.

Оптически дѣятельная кислота и рядъ ея сложныхъ эфировъ, амидовъ, смѣшанныхъ ангидридовъ и пр. будутъ напр. удовлетворять такимъ условіямъ.

Мы при этомъ не будемъ ограничивать разбираемый случай какими либо дополнительными условіями, напр., присутствіемъ въ первоначальномъ соединеніи о п р е д ѣ л е н н а г о количества асимметрическихъ углей, присутствіемъ или отсутствіемъ циклической связи и пр.

Словомъ мы будемъ имѣть въ виду по возможности общій случай. Спрашивается, какимъ законамъ будетъ при такихъ условіяхъ подчиняться ходъ измѣненій вращательной способности въ зависимости отъ измѣненій въ характерѣ недѣятельнаго замѣстителя.

Первое условіе съ которымъ необходимо считаться для того, чтобы придти къ какимъ либо общимъ соотношеніямъ между вращеніями различныхъ веществъ, конечно, должно заключаться въ выборѣ правильной единицы для сравненія. Здѣсь мы только укажемъ, что естественнѣе всего считать за такую единицу не удѣльное ($[\alpha]_D$), а молекулярное вращеніе $[M]_D$, ибо только эта послѣдняя функція даетъ намъ возможность сравнивать в р а щ а т е л ь н у ю с п о с о б н о с т ь о д и н а к о в а г о ч и с л а ч а с т и ц ъ и с п ы т у е м ы х ъ в е щ е с т в ъ, р а с п о л о ж е н н ы х ъ въ рядъ; другими словами, только она позволяетъ сравнивать вращательные эффекты отдѣльныхъ молекулъ.

На это чрезвычайно важное обстоятельство, къ сожалѣнію, до сихъ поръ далеко не всегда обращается должное вниманіе. Въ особенности французскіе авторы почти исключительно пользуются функціей $[\alpha]_D$. Между тѣмъ только благодаря употребленію молекулярнаго вращенія въ качествѣ сравнительной единицы удается подмѣтить существованіе общихъ правильностей въ ходѣ измѣненій вращательной способности.

Если мы возвратимся теперь къ нашему общему случаю и посмотримъ, какъ будутъ варіировать величины $[M]_D$ при измѣненіяхъ въ замѣщающемъ радикалѣ, то первая и основная правильность, которую удастся подмѣтить, будетъ заключаться въ слѣдующемъ:

Чѣмъ ближе (въ структурнохимическомъ смыслѣ) недѣятельный замѣститель стоитъ къ дѣятельному асимметрическому комплексу (въ частности, къ асимметрическому углероду), тѣмъ значительнѣе его вліяніе на величину вращенія. При удаленіи замѣстителя это вліяніе мало-по-малу слабѣетъ и, наконецъ, исчезаетъ почти совершенно.

Правило это, которое можетъ быть названо принципомъ (химическаго) положенія, находитъ себѣ наиболѣе убѣдительное подтвержденіе въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ замѣститель обладаетъ способностью оказывать сильное вліяніе на величину вращательной способности. Такими свойствами обладаетъ напр., фенильная группа, остатокъ нафталина и пр.

Мы имѣемъ рѣзкое измѣненіе молекулярнаго вращенія только въ томъ случаѣ, если замѣститель, удовлетворяющій только что указаннымъ свойствамъ, находится въ достаточно близкомъ разстояніи отъ асимметрическаго комплекса. Въ противномъ случаѣ тотъ же самый замѣститель можетъ оказать дѣйствіе, ничтожное или даже равное нулю.

Слѣдующія данныя могутъ служить для иллюстраціи этихъ соотношеній:

	$[M]_D$
Ментолъ	— 78,0°
Бензойный эфиръ ментола	— 236,3
Фенилоуксусный эфиръ ментола	— 190,7
Фенилопропіоновый » »	— 161,9
Ортотолуиловый » »	— 231,3
Мета-толуиловый » »	— 241,0
Пара-толуиловый » »	— 252,5
Гептиловый » »	— 157,7

Мы видимъ, что вращеніе падаетъ отъ бензойнаго (или изомерныхъ толуиловыхъ) эфира къ фенилоуксусному, а $[M]_D$ фенилопропіоноваго эфира едва отличается отъ константы гептиловаго, хотя этотъ послѣдній вовсе не заключаетъ въ своей частицѣ энергично дѣйствующей фенильной группировки.

Принципъ положенія даетъ простое объясненіе другой правильности, которая наблюдается въ гомологическихъ рядахъ производныхъ оптически дѣятельныхъ соединеній. Въ этихъ случаяхъ обыкновенно съ опредѣленнаго члена серіи дальнѣйшее повышеніе молекулярнаго вѣса замѣстителя перестаетъ оказывать замѣтное вліяніе на величину

$[M]_D$ и эта послѣдняя остается приблизительно постоянной.

Для примѣра приведемъ слѣдующій рядъ эфировъ ментола:

				$[M]_D$
	Ментолъ			— 78,0
	Муравьиный эфиръ ментола			— 146,3
	Уксусный	»	»	— 157,3
	Пропіоновый	»	»	— 160,2
Норм.	масляный	»	»	— 156,9
»	валеріановый	»	»	— 157,3
»	капроновый	»	»	— 157,7
»	гептиловый	»	»	— 157,7
»	каприловый	»	»	— 155,8
»	нониловый [1])	»	»	— 157,3
			Среднее	— 157,8

Отъ уксуснаго эфира до каприловаго молекулярное вращеніе почти не измѣняется въ предѣлахъ ошибки наблюденія, такъ что представляется даже возможнымъ вывести среднее—постоянное вращеніе, характерное для цѣлаго ряда. Точно также и другіе гомологическіе ряды представляютъ аналогичныя правильности.

Не трудно видѣть, въ какой тѣсной связи эти соотношенія находятся съ только что развитымъ нами принципомъ положенія. Въ самомъ дѣлѣ, во всѣхъ членахъ гомологическаго ряда напр. эфировъ ментола (или какого-либо другого дѣятельнаго алкоголя) нѣкоторый углеводородный радикалъ состава $H(CH_2)n$ отдѣляется отъ дѣятельнаго комплекса посредствомъ группировки—O—CO.

Очевидно, согласно принципу положенія, этотъ карбоксильный остатокъ и будетъ прежде всего опредѣлять величину вращенія эфировъ всего гомологическаго ряда.

Соотвѣтственно этому дѣйствитель носамый рѣзкій скачекъ функціи $[M]_D$ мы имѣемъ при переходѣ отъ ментола къ эфиру простѣйшей муравьиной кислоты. Разсматривая же въ отдѣльности вліяніе, оказываемое на величину $[M]_D$ каждой метиленовой группой радикала $H(CH_2)n$ мы видимъ, что самое сильное вліяніе окажутъ группы, ближайшія къ асимметрическому комплексу (или, что все то же, ближайшія къ карбоксилу); между тѣмъ какъ за извѣстными предѣлами дальнѣйшее накопленіе метиленовыхъ группъ уже не будетъ въ состояніи оказать сколько-нибудь замѣтнаго измѣненія молекулярнаго вращенія, которое и становится по этому величиною практически постоянною.

---

[1]) Еще не опубликованное измѣреніе.

Я не буду останавливаться здѣсь на всѣхъ фактическихъ данныхъ, доказывающихъ справедливость только что приведенныхъ правильностей. Значительная часть этихъ данныхъ собрана и подвергнута критическому разсмотрѣнію въ моей первой статьѣ по вопросу объ оптической дѣятельности органическихъ соединеній [1]).

Перехожу прямо къ обзору того экспериментальнаго матеріала, добытаго мною, который во многихъ отношеніяхъ подтверждаетъ и дополняетъ мои основныя положенія о закономѣрныхъ измѣненіяхъ молекулярнаго вращенія. Всѣ вещества, о которыхъ будетъ идти рѣчь—производныя одного и того же активнаго тѣла, ментола, и притомъ большая часть ихъ непосредственныя производныя этого циклическаго алкоголя, заключающія неизмѣнную ментоксильную группу $C_{10}H_{19}O$—.

Остановимся прежде всего на рядѣ простыхъ эфировъ ментола. Соединенія эти были приготовлены путемъ взаимодѣйствія ментолята натрія [2]) съ іодгидринами алкоголей жирнаго ряда и съ хлористымъ бензиломъ въ толуольномъ растворѣ. Реакцію необходимо вести въ отсутствіи влаги при нагрѣваніи на водяной или лучше на масляной банѣ (при 110°). По окончаніи взаимодѣйствія прибавляютъ воды, снимаютъ верхній слой, сушатъ его и отдѣляютъ ментольный эфиръ отъ толуола фракціонировкой надъ натріемъ. Могущую остаться примѣсь неизмѣненнаго ментола удаляютъ нагрѣваніемъ съ металлическимъ каліемъ и перегонкой. Бензиловый эфиръ необходимо фракціонировать подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Всего было приготовлено четыре простыхъ эфира ментола: метиловый, этиловый, пропиловый и бензиловый. Приводимъ ихъ физическія свойства и параллельно для сравненія оптическія константы [3]) ментола:

Названіе эфира ментола	$d\,\frac{20}{4}$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
		−50,0°	−78,0°
Метиловый эфиръ	0,8607	−95,67	−162,6
Этиловый »	0,8357	−97,29	−179,0
Пропиловый »	0,8519	−92,14	−182,5
Бензиловый »	0,95131	−94,62	−232,7

Изъ разсмотрѣнія этой таблицы мы видимъ, что молекулярное вращеніе въ гомологическомъ ряду простыхъ эфировъ ментола непрерывно возрастаетъ съ повышеніемъ молекулярнаго вѣса замѣсти-

---

[1]) loc. cit.

[2]) О приготовленіи этого послѣдняго см. Berl. Ber. 31, 361.

[3]) Всѣ измѣренія сдѣланы непосредственно надъ жидкими эфирами.

теля, причемъ очевидно стремится къ постоянной величинѣ, близкой къ—180°.

При этомъ, какъ и слѣдуетъ ожидать, особенно рѣзко измѣненіе въ величинѣ $[M]_D$ наблюдается при переходѣ отъ ментола къ первому члену гомологическаго ряда метиловому эфиру, т. е. при замѣнѣ гидроксильнаго водорода метильной группой. Вращеніе, наблюдаемое для бензильнаго эфира, еще разъ указываетъ на исключительно сильное вліяніе бензольнаго ядра. Большой интересъ представляло бы изслѣдованіе простого фенильнаго эфира ментола, для котораго слѣдуетъ ожидать еще болѣе значительной величины $[M]_D$, а также эфировъ, отвѣчающихъ алкоголямъ $C_6H_5CH_2—CH_2OH$ и $C_6H_5CH_2—CH_2—CH_2—HO$ изъ которыхъ послѣдній, по всей вѣроятности, обладаетъ $[M]_D$, близкимъ къ 180°, т. е. къ предѣльной величинѣ гомологическаго ряда простыхъ жирныхъ эфировъ.

Другой рядъ соединеній, заключающихъ радикалъ ментилъ $C_{10}H_{19}$, къ разсмотрѣнію котораго мы теперь переходимъ, представляютъ двузамѣщенные *l* ментиламины. Изъ этихъ соединеній мною были приготовлены и изучены въ оптическомъ отношеніи диметил-, дипропил- и дибутилментиламины [1]). Для остальныхъ членовъ ряда привожу данныя Н. М. Кижнера, заимствованныя изъ его диссертаціи [2]). Общія заключенія, вытекающія изъ разсмотрѣнія этого ряда, въ существенныхъ чертахъ, тѣ же, что и въ предыдущемъ случаѣ. Мы имѣемъ здѣсь также рядъ съ непрерывно возрастающими величинами $[M]_D$, причемъ предѣльная величина достигается уже въ пропиловомъ производномъ. Константа ряда вѣроятно близка къ 310.

---

[1]) Дипропил- и дибутилментиламины были приготовлены дѣйствіемъ іодюровъ нормальнаго пропиловаго и нормальнаго бутиловаго спирта въ присутствіи крѣпкаго воднаго раствора КОН на *l* ментиламинъ и очищены перегонкой въ пустотѣ. Диметилментиламинъ былъ полученъ при сухой перегонкѣ триметилментиламмонія и очищенъ кристаллизаціей соли и фракціонировкой. Всѣ измѣренія относятся къ жидкимъ аминамъ.

[2]) Кижнеръ: Амины и гидразины полиметиленоваго ряда. Москва *1895*.

	$d\frac{20}{4}$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
*l*Ментиламинъ	0,8562	— 36,15°	— 56,03°
Диметилментиламинъ	0,8465	— 58,66	— 107,35
Диэтилментиламинъ	0,8487	— 114,80	— 242,20
Дипропилментиламинъ	0,8490	— 130,75	— 312,50
Дибутилментиламинъ	0,8494	— 114,35	— 305,30
Этилментиламинъ	0,8448	— 83,45	— 152,71

Еще рѣзче, нежели въ ряду простыхъ эфировъ ментола, выступаетъ здѣсь измѣненіе $[M]_D$ при переходѣ отъ ментиламина къ диметилментиламину. Напомнимъ, что впервые такое рѣзкое измѣненіе вращательной способности между первичнымъ и третичнымъ аминомъ наблюдалъ Плимптонъ [1]) на амиламинахъ. Въ послѣднее время аналогичные факты указаны Вольфенштейномъ [2]) и его учениками на производныхъ пиперидина, а также мною на туйиламинахъ ($[M]_D$ возрастаетъ съ 154,5 для туйиламина, до 256,6 для диметилтуйиламина).

Наконецъ, въ числѣ выводовъ, къ которымъ приводитъ сопоставленіе оптическихъ константъ замѣщенныхъ ментиламиновъ, нельзя не указать на чрезвычайно рѣзкое вліяніе изомеріи:

	$[M]_D$
Диметилментиламинъ	—107,35°
Этилментиламинъ	—152,71°

Если не ошибаюсь, такая рѣзкая разница между вращательной способностью двухъ изомерныхъ соединеній еще не наблюдалась. Во всякомъ случаѣ, мы имѣемъ здѣсь дѣло съ фактомъ, вполнѣ заслуживающимъ дальнѣйшаго изученія.

Третью группу соединеній, которой намъ придется коснуться, составляетъ рядъ сложныхъ эфировъ ментола. Приготовлялись они частью взаимодѣйствіемъ хлорангидридовъ соотвѣтствующихъ кислотъ съ ментоломъ, частью прямой этерификаціей кислоты съ ментоломъ въ присутствіи капли H_2SO_4.

Очищались они или перегонкой подъ уменьшеннымъ давленіемъ, или кристаллизаціей.

Прежде всего, мы разсмотримъ рядъ эфировъ ментола съ галоидозамѣщенными кислотами жирнаго ряда [3]).

	d^{20}_4	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Монохлоруксусный эфиръ. . .	1,0564	—73,86	171,2
Дихлоруксусный » . . .	1,1088	—63,56	168,7
Трихлоруксусный »	1,1796	—59,05	—176,8
Монобромуксусный » . . .	1,2136	—60,95	—168,8
α-бромпропіоновый » . . .	1,1762	54,52	—158,6

---

[1]) Plimpton, Journ. Ch. Soc. *1880*.

[2]) Berl. Ber. 27, 2611.

[3]) Всѣ эфиры изслѣдованы въ жидкомъ или переохлажденномъ состояніи (безъ растворителя).

Сопоставляя оптическія свойства этихъ эфировъ, мы приходимъ къ заключенію, что вступленіе галоида, въ общемъ, повышаетъ величину молекулярнаго вращенія, при чемъ, однако, эта послѣдняя колеблется въ сравнительно узкихъ предѣлахъ и въ то же время не особенно сильно отклоняется отъ константы жирнаго ряда. Въ частности, вліяніе выбора галоида, — замѣна, напр., хлора бромомъ, не оказываетъ сколько нибудь замѣтнаго вліянія на молекулярное вращеніе. Это обстоятельство не должно насъ удивлять, если мы вспомнимъ, что въ ряду жирныхъ эфировъ ментола уже со второго члена (уксуснаго) начинается постоянство величины $[M]_D$, и, слѣдовательно, вступленіе какихъ либо группъ (кромѣ особенно активныхъ, напр. фенила) въ метильный остатокъ уксусной кислоты a priori не долженъ производить особенно ощутительнаго оптическаго эффекта [1]).

Со сказаннымъ совершенно гармонируетъ и полное тождество оптическихъ свойствъ маслянаго и изомаслянаго ментила, видимое изъ слѣдующаго сопоставленія:

	d_4^{20}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Масляный ментилъ	0,9114	69,52	156,9°
Изомасляный »	0,9062	—69,76°	—157,7°

Очевидно, что и сколько нибудь сильное вліяніе изомеріи не можетъ сказываться въ «зонѣ постояннаго вращенія».

Къ галоиднымъ производнымъ жирныхъ эфировъ ментола тѣсно примыкаетъ ціаноуксусный эфиръ. Привожу его константы параллельно съ таковыми же уксуснаго ментила:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
Ціаноуксусный ментилъ	—80,71°	—180,0°;	C=20,554 (въ бензолѣ)
Уксусный »	—79,42°	—157,3°	

Мы видимъ, что ціановую группу слѣдуетъ считать сравнительно сильно дѣйствующей, такъ какъ она по своему эффекту немного только уступаетъ фенилу. (Для фенилоуксуснаго ментила $[M]_D = - 190,7$).

Разсмотримъ теперь рядъ ароматическихъ производныхъ ментола:

---

[1]) Напомнимъ, что особенно рѣзкое вліяніе галоидовъ проф. Вальденъ наблюдалъ именно въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ атомы этихъ элементовъ находились въ ближайшемъ сосѣдствѣ съ асимметрическимъ углеродомъ.

	d^{20}_4	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Бензойный эфиръ ментола[1] . . .	—	—90,92°	—236,3° [2]); C=0,9527
о-бромбензойный эфиръ » . . .	1,2287	—60,55°	—205,3° [3])
м-бромбензойный » » . . .	1,2242	—70,43°	—238,7° [3])
п-бромбензойный » » . . .	1,2264	—70,45°	—238,8° [3])
Фенилопропіоновый » » . . .	0,9851	—56,21°	—161,9° [3])
Коричный » » . . .	1,0066	—86,65°	—247,8° [3])
п-нитробензойный » » . . .	—	—88,37°	—269,5° [2]); C=15,617
β-нафтойный » » . . .	—	—92,76°	—287,6° [2]); C=11,115

Изомерные бромбензойные эфиры ментола показываютъ правильное измѣненіе молекулярнаго вращенія съ повышеніемъ отъ орто- къ пара-соединенію, переходя черезъ незамѣщенное бензольное и черезъ мета-производное. Совершенно такой же ходъ кривой $[M]_D$ наблюдается и для толуиловыхъ эфировъ ментола (см. ниже обобщеніе Ги). Далѣе слѣдуетъ отмѣтить большой оптическій эффектъ, получающійся отъ введенія нитробензойной и нафтойной группъ, а также сильное вліяніе двойной связи (на коричномъ эфирѣ). Послѣднее было впервые, какъ извѣстно, обнаружено Вальденомъ и прослѣжено на цѣломъ рядѣ производныхъ амиловаго алкоголя.

Я съ своей стороны могу добавить сюда же относящееся наблюденіе надъ кротоновымъ эфиромъ ментола:

	d^{20}_4	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Кротоновый эфиръ . . .	0,8325	—82,61	—185,0 [4])
Масляный »	0,9114	—69,52	—156,9

Наконецъ разсмотримъ еще рядъ среднихъ эфировъ ментола съ многоосновными кислотами.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
Щавелевый эфиръ . .	—101,5°	—371,5° [5])	C = 1,902
Янтарный[6]) » . .	— 81,52	—321,2°	C = 1,8703
Пробковый » . .	— 73,30	—330,1°	C = 29,625
Ортокремневый . . .	— 95,24	—617,1°	C = 14,560

Эфиры двухосновныхъ кислотъ щавелеваго ряда, не смотря на крайнюю неполноту, позволяютъ замѣтить приблизительное постоян-

---

[1]) Arth. Ann. de Chimie et physique. [6] 7. (*1886*).
[2]) Растворитель—бензолъ.
[3]) Изслѣдованы въ жидкомъ состояніи per se.
[4]) Измѣрены въ жидкомъ или переохлажденномъ состояніи.
[5]) Растворитель—бензолъ.
[6]) Arth. loc. cit.

ство молекулярнаго вращенія для двухъ высшихъ членовъ—янтарнаго и пробковаго эфировъ. Сверхъ того замѣчается еще другое весьма любопытное соотношеніе. $[M]_D$ только что упомянутыхъ эфировъ представляетъ приблизительно удвоенную константу жирныхъ эфировъ съ одноосновными кислотами (157,8)

$$321{,}2 = 2 \times 160{,}6$$
$$330{,}0 = 2 \times 165.$$

Аналогичное отношеніе показываетъ ортокремневый эфиръ ментола, не изслѣдованный въ оптическомъ отношеніи.

Здѣсь молекулярное вращеніе представляетъ учетверенную константу эфировъ жирнаго ряда:

$$617{,}1 = 4 \times 154{,}2.$$

Въ обоихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло со слѣдствіемъ принципа такъ называемой оптической суперпозиціи, согласно которой въ тѣлахъ съ нѣсколькими асимметрическими углями (или комплексами) оптическій эффектъ цѣлой частицы равенъ алгебраической суммѣ оптическихъ эффектовъ ея компонентовъ.

Въ данномъ случаѣ близость величинъ 160,6, 165 и 154 къ константѣ жирныхъ эфировъ показываетъ, что главная масса ментильнаго остатка, въ качествѣ недѣятельнаго замѣстителя (очевидно вслѣдствіе удаленности положенія) оказываетъ лишь незначительное вліяніе на величину $[M]_D$.

II.

Въ порядкѣ моего изложенія мнѣ предстоитъ теперь перейти къ разбору нѣсколькихъ изслѣдованій, опубликованныхъ послѣ моихъ первыхъ работъ объ оптической дѣятельности и находящихся съ ними въ болѣе или менѣе тѣсной связи [1]. Прежде всего заслуживаетъ вниманія обширная статья Ги и Бабеля [2]) появившаяся приблизительно годъ спустя послѣ моихъ первыхъ сообщеній.

Въ этой статьѣ, посвященной вопросу о связи вращательной способности съ изомеріей положенія, мы находимъ полное подтвер-

---

[1]) Считаю возможнымъ не касаться здѣсь работы Г. Кромптона, который приблизительно одновременно со мной и независимо отъ меня пришелъ къ установленію принципа постоянства молекулярнаго вращенія (J. Ch. Soc. 71, 946), руководимый при этомъ особой предвзятой идеей. Критика взглядовъ Кромптона на причину указаннаго соотношенія заключается въ небольшой замѣткѣ, помѣщенной въ Berl. Berichte за 1898 г. 31, 24.

[2]) Archives des Sciences physiques et naturelles t. 7 (*1899*), 23 и 109.

жденіе высказаннаго мной принципа положенія. Привожу подлинныя слова авторовъ: «L'experience demontre, que les substitutions sur des chainons ou groupes d'atomes suffisamment éloignés d'un carbone asymétrique ne modifient que faiblement le pouvoir rotatoire. C'est la un fait general confirmé par un grand nombre d'observations, en particulier par les proprietés optiques des series homologues de corps actifs». Особенно важно, что самъ Ги считаетъ этотъ выводъ чисто эмпирическимъ и не даетъ ему никакого объясненія съ точки зрѣнія своей теоріи. Въ одномъ только пунктѣ онъ расходится со мной; именно онъ считаетъ преждевременнымъ мой выводъ о постоянствѣ молекулярнаго вращенія въ гомологическихъ рядахъ.

Хотя никакихъ доказательствъ въ пользу этого заключенія имъ не приводится, однако я полагаю, что поводомъ для него послужилъ тотъ несомнѣнный фактъ, что не всѣ гомологическіе ряды показываютъ одинаково правильное измѣненіе функціи $[M]_D$. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ величина $[M]_D$ колеблется, хотя и въ довольно узкихъ предѣлахъ, въ другихъ она вообще не принимаетъ постоянной величины, по крайней мѣрѣ на томъ протяженіи, на которомъ изученъ данный гомологическій рядъ.

По этому поводу можно однако замѣтить во первыхъ, что сколько нибудь полныхъ гомологическихъ рядовъ, прослѣженныхъ въ оптическомъ отношеніи, извѣстно слишкомъ мало, а тамъ, гдѣ они извѣстны, мы находимъ полнѣйшее согласіе фактовъ съ принципомъ постоянства молекулярнаго вращенія (ряды ментола, борнеола, амиловаго алкоголя и пр.). Что касается до рядовъ, изслѣдованныхъ лишь на незначительномъ протяженіи, то въ нихъ величина $[M]_D$ по всей вѣроятности дѣлается постоянной въ той области кривой, которая лежитъ за предѣлами изслѣдованія. Во вторыхъ слѣдуетъ замѣтить, что до сихъ поръ еще не найдено условій, при которыхъ мы можемъ считать результаты оптическихъ измѣреній вполнѣ сравнимыми между собою. На это обстоятельство особенно указываетъ Вантъ Гоффъ въ своемъ «Lagerung der Atome im Raume». Въ самомъ дѣлѣ, нерѣдко отношенія между величинами вращательной способности двухъ соединеній существенно измѣняются въ зависимости отъ того, при какой температурѣ происходитъ сравненіе, изслѣдуются ли вещества одно или въ растворѣ и т. д.

Одинъ изъ многихъ сюда относящихся примѣровъ намъ еще придется разсмотрѣть нѣсколько ниже.

Совершенно понятно, что при сказанныхъ условіяхъ о принципѣ постоянства молекулярнаго вращенія только и можно говорить, какъ

о законѣ лишь приблизительномъ. На это обстоятельство я въ свое время и обратилъ особое вниманіе. Такимъ образомъ, едва ли разбираемое возраженіе Ги не основано на простомъ недоразумѣніи.

Переходимъ теперь къ другому пункту работы Ги: разсматривая вліяніе изомеріи положенія (въ бензольномъ ядрѣ) замѣстителя на величину вращенія, авторъ приходитъ къ заключенію, что, если расположить величины $[\alpha]_D$ для четырехъ ароматическихъ производныхъ какого либо оптически дѣятельнаго соединенія, а, именно, орто-замѣщеннаго, не замѣщеннаго бензольнаго производнаго, мета- и пара-замѣщенныхъ, написанномъ порядкѣ, то величины эти или послѣдовательно уменьшаются, или проходятъ черезъ максимумъ, или же наконецъ, проходятъ черезъ минимумъ. Какого-либо иного хода кривой не наблюдается.

Правило это Ги [1]) истолковываетъ, исходя изъ теоріи произведенія асимметріи. Все дѣло происходитъ, по его мнѣнію, такъ, какъ будто бы моменты группъ *O*, *B*, *M* и *P* [2]) находились въ отношеніи $O < B < M < P$.

Я не буду входить въ разсмотрѣніе того, насколько справедливо такое толкованіе наблюдаемыхъ фактовъ и оставляю открытымъ вопросъ, не слѣдуетъ ли скорѣе считать правило Ги такимъ же эмпирическимъ обобщеніемъ, какъ и принципы положенія и постоянства молекулярнаго вращенія. Мнѣ хотѣлось бы здѣсь только остановиться въ нѣсколькихъ словахъ на нѣкоторыхъ фактическихъ исключеніяхъ изъ правила Ги, приводимыхъ самимъ авторомъ. Въ концѣ своей статьи онъ цитируетъ данныя Франкланда и Макъ Крэ [3]) относительно однозамѣщенныхъ эфировъ винной килоты, а также мои [4]) относительно изомерныхъ по положенію эфировъ ментола. Въ обоихъ случаяхъ недѣятельными замѣстителями являются остатки бензойной и трехъ изомерныхъ толуиловыхъ кислотъ.

Ги приводитъ оба эти случая, въ доказательство высказаннаго имъ мнѣнія, что строго сравнимыми въ оптическомъ отношеніи слѣдуетъ считать только соединенія съ однимъ асимметрическимъ атомомъ углерода. Соединенія же, содержащія болѣе одного асиммтерическаго угля, подчиняются болѣе сложнымъ соотношеніямъ, не предусматриваемымъ теоріей.

---

[1]) Предшественниками его въ этомъ отношеніи были Франкландъ и Уортонъ см., J. Chem. Soc. *1896*. 69 и 1309.

[2]) Здѣсь *B* означаетъ незамѣщенное бензольное производное, *O*, *P* и *M*, орто- мета- и паразамѣщенныя.

[3]) Journ. Chem. Soc. *1898*. 307.

[4]) Loc. cit.

Нельзя не замѣтить, что при томъ состояніи, въ какомъ находится въ настоящее время теорія произведенія асимметріи, едва ли этому обстоятельству слѣдуетъ придавать особенно важное значеніе. Напомнимъ, что, по изслѣдованіямъ Вальдена и другихъ, даже въ приложеніи къ соединеніямъ съ однимъ асимметрическимъ углеродомъ, теорія изобилуетъ исключеніями, и притомъ исключеній этихъ ничуть не меньше, нежели въ другихъ случаяхъ, болѣе сложныхъ въ стереохимическомъ отношеніи.

Въ частности, тѣ два частныхъ примѣра, на которые указываетъ Ги, какъ на исключенія, могутъ считаться таковыми только условно. Въ эфирахъ ментола отклоненіе обнаруживается только въ томъ случаѣ, если мы будемъ сравнивать между собою удѣльныя вращенія, а не молекулярныя. Тогда кривая оптической дѣятельности дѣйствительно принимаетъ ненормальный видъ, а, именно, проходитъ два раза черезъ максимумъ.

Но стоитъ взять для сравненія величины $[M]_D$, и кривая становится нормальной: вращеніе непрерывно повышается отъ ортотолуиловаго эфира черезъ бензойный къ мета- и паратолуиловому. Исключеніе является, слѣдовательно, только кажущимся и объясняется неудачнымъ выборомъ константы. Такое же отношеніе представляютъ и изомерные бромбензойные эфиры ментола, описанные выше. Что касается до случая Франкланда и Макъ Крэ, то здѣсь слѣдуетъ обратить вниманіе на существенное различіе въ ходѣ кривыхъ въ зависимости отъ условій наблюденія (отъ температуры и растворителя).

Благодаря этому обстоятельству разсматриваемый примѣръ едва ли является пригоднымъ для какихъ либо строго обоснованныхъ выводовъ. Въ то же время совершенно ясно, что измѣнчивость вращенія неполныхъ эфировъ винной кислоты конечно всего меньше зависитъ отъ числа асимметрическихъ углей въ ихъ частицахъ [1]). Достаточно замѣчанія, что если взять величины $[M]_D$ (а не $[\alpha]_D$) въ уксуснокисломъ растворѣ, [2]) то получается слѣдующая картина:

	O.	*B.*	*M.*	*P.*
$[\alpha]_D$	+ 12,43°	+ 34,78°	+ 30,06°	+ 34,60°
$[M]_D$	+ 36,79°	+ 98,08°	+ 97,56°	+ 104,8°

Другими словами, разница между $[M]_D$ для *B* и *M* почти лежитъ въ предѣлахъ ошибки наблюденія. Слѣдовательно, ходъ кривой очень

[1]) Весьма возможно, что здѣсь не послѣднюю роль играетъ присутствіе свободной гидроксильной группы, влекущее за собой возможность образованія комплексныхъ частицъ.

[2]) Съ теоретической точки зрѣнія, именно, этому ряду наблюденій слѣдуетъ отдать предпочтеніе надъ другими (отсутствіе ассоціаціи).

*

близокъ къ нормальному, т. е. къ непрерывному повышенію $[M]_D$ отъ O къ P.

Въ результатѣ, мнѣ кажется, что приводимыя Ги два исключенія изъ общаго правила о вліяніи изомеріи бензольнаго ядра на вращеніе имѣютъ совершенно иное значеніе сравнительно съ тѣмъ, которое имъ приписываетъ авторъ. Они только свидѣтельствуютъ о необходимости пользоваться для сравненія величинъ оптической дѣятельности функціей $[M]_D$, раціональное значеніе которой является для насъ совершенно понятнымъ.

Въ заключеніе я позволю себѣ остановиться на недавно появившейся работѣ французскихъ ученыхъ Менгена и Боллемона, [1]) посвященной изученію оптическихъ свойствъ сложныхъ эфировъ лѣваго борнеола. Всего ими изучено 17 эфировъ, отвѣчающихъ частью кислотамъ жирнаго ряда, частью ихъ галоидозамѣщеннымъ. Нѣкоторые изъ этихъ эфировъ были уже раньше изучены мною и описаны около трехъ лѣтъ тому назадъ въ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft [2]). По частному сообщенію одного изъ авторовъ, г. Менгена, ему не было извѣстно о существованіи моей работы. Разумѣется, тѣмъ любопытнѣе, что Менгенъ и Боллемонъ пришли совершенно независимо и не руководимые никакой предвзятой идеей къ признанію принципа постоянства молекулярнаго вращенія.

Привожу полученныя ими данныя:

	Вѣсъ вещества, растереннаго въ 25 к. с. абсолют. алкоголя, соотв. 1/4 молек. на литръ.	Наблюденный уголъ отклоненія.	$[\alpha]_D$
Муравьиный эфиръ *l* борнеола	1,375	—4°20′	—49°
Уксусный » »	1,2250	—4°28′	—45,5°
Пропіоновый » »	1,3125	—4°30′	—42,8°
Масляный » »	1,4000	—4°30′	—40,01°
Изомасляный » »	1,4000	—4°30′	—40,01°
Монохлоруксусный эфиръ »	1,4406	—4°34′	—39,6°
Валеріановый » »	1,4875	—4°30′	—37,4°
Дихлоруксусный » »	1,6562	—3°56′	—29,6°
Монобромуксусный » »	1,7187	—4°12′	—30,5°
α-монобромпропіоновый »	1,8062	—3°52′	—26,8°
Трихлоруксусный »	1,8718	—4°6′	—25,7°
α-Монобромизомасляный »	1,8937	—4°10′	—27,5°
α-Монобброммасляный »	1,8938	—4°	—26,4°
Трихлормасляный »	2,0468	—3°22′	—20,5°
Лавровый »	2,1000	—4°40′	—27,7°
αα-Дибромпропіоновый »	2,3000	—3°44′	—20,2°
Трибромуксусный »	2,7062	—4°8′	—19,03°

[1]) Comptes Rendus. 134. (*1902*). 608.

[2]) Berl. Ber. 31, 1775 сл.

«Мы не можемъ объяснить наши результаты, заключаютъ авторы, исходя изъ теоріи Ги, такъ какъ присутствіе замкнутыхъ колецъ и недостатокъ свѣдѣній о конституціи камфоры не позволяютъ намъ опредѣлить положеніе центра тяжести, а, слѣдовательно, и вычислить произведеніе асимметріи. Мы ограничимся замѣчаніемъ, что переходъ борнеола въ соотвѣтствующій муравьиный эфиръ сопровождается повышеніемъ абсолютной величины вращательной способности. Эта послѣдняя (если отвлечься отъ легкихъ отклоненій), сохраняя свой знакъ, постепенно падаетъ по мѣрѣ того, какъ возрастаетъ молекулярный вѣсъ.

Если обратить вниманіе на гомологическій рядъ эфировъ борнеола: муравьиный, уксусный, пропіоновый, масляный, изомасляный, валеріановый и лавровый, то можно замѣтить, что растворъ, содержащій въ литрѣ абсолютнаго алкоголя $^1/_4$ молек. вѣса (въ граммахъ) каждаго изъ этихъ соединеній, вызываетъ поляриметрическое отклоненіе, приблизительно постоянное и равное $4^\circ 30'$; иначе говоря, удѣльныя вращенія $[\alpha]_D$ обратно пропорціональны молекулярнымъ вѣсамъ. Относительно эфировъ: дихлоруксуснаго, монобромпропіоноваго, трихлоруксуснаго, монобромизомаслянаго, моноброммаслянаго, дибромпропіоноваго и трибромуксуснаго можно сдѣлать то же замѣчаніе. Для нихъ поляриметрическое отклоненіе близко къ $4^\circ 8'$».

Не трудно видѣть, что мы имѣемъ здѣсь ничто иное, какъ особое выраженіе закона молекулярнаго вращенія:

Всѣ величины $[\alpha]_D$ близко подходятъ къ полученнымъ мною. Рѣзкое отклоненіе существуетъ только для муравьинаго эфира [1]). Причину этого трудно указать. Возможно, что источникъ разногласія лежитъ въ томъ, что я изслѣдовалъ всѣ эфиры per se, между тѣмъ какъ М. и Б. работали съ алкогольными растворами. Быть можетъ, однако, и условія, въ которыхъ происходила у меня этерификація борнеола (въ присутствіи H_2SO_4), вызывали частичную изомеризацію его въ изоборнеолъ — и, слѣдовательно, уменьшеніе вращательной способности. Небольшое разногласіе это, впрочемъ, вовсе не вліяетъ на выводы, которые у меня и у французскихъ авторовъ сходны въ своихъ существенныхъ чертахъ.

На этомъ я и позволю закончить настоящее сообщеніе.

Если мы подведемъ итоги всему вышесказанному, то нельзя не придти къ заключенію, что новый экспериментальный матеріалъ,

---

[1]) У меня: $[\alpha]_D = -40{,}46^\circ$.

содержащійся въ этой статьѣ, а, равнымъ образомъ, и данныя, полученныя за послѣдніе годы другими авторами, согласно свидѣтельствуютъ въ пользу справедливости двухъ основныхъ принциповъ, управляющихъ измѣненіями оптической дѣятельности въ рядахъ гомологическихъ и изомерныхъ производныхъ какого-либо активнаго радикала [1]): принципа положенія и принципа постоянства молекулярнаго вращенія.

Москва. Май, 1902 г.

Конденсація третичнаго хлористаго бутила съ резорциномъ подъ вліяніемъ хлорнаго желѣза въ атмосферѣ углекислоты и кислорода при постоянномъ токѣ газа.

А. Л. Гуревича.

Въ сухую колбу съ обратнымъ холодильникомъ было помѣщено: одна молекула (11 граммовъ) резорцина и три молекулы (27 граммовъ) третичнаго хлористаго бутила и, послѣ вытѣсненія воздуха струей углекислоты, смѣсь эта, при постоянномъ токѣ этого газа, была подогрѣта нѣсколько секундъ на голомъ огнѣ. Въ колбу затѣмъ было добавлено въ два пріема 2 грамма хлорнаго сублимированнаго желѣза. Реакція происходила сначала въ теченіе нѣсколькихъ минутъ на холоду, а затѣмъ въ теченіе 20 минутъ при подогрѣваніи на водяной банѣ. Полученная твердая масса была промыта водой для удаленія хлорнаго желѣза. Образовавшіеся кристаллы кирпичнаго цвѣта были растворены въ спиртѣ, растворъ прокипяченъ съ углемъ въ теченіе полу-часа и затѣмъ оставленъ для поглощенія красящихъ веществъ на нѣсколько дней. Изъ отфильтрованнаго раствора были осаждены водою блестящія пластинки коричневаго цвѣта, которыя были перекристаллизованы изъ горячаго бензина, вновь растворены въ спиртѣ, изъ котораго отъ добавленія воды осѣли блестящіе кристаллы въ видѣ пластинокъ. Точка плавленія этихъ кристалловъ—119,5°.

---

[1]) Замѣчу, что я повсюду ограничивался, по возможности, приведеніемъ только оптическихъ свойствъ описанныхъ здѣсь соединеній. Болѣе подробныя данныя объ этихъ послѣднихъ я надѣюсь сообщить, когда позволитъ время, въ болѣе подробной статьѣ.

Они легко растворяются въ спиртѣ, эфирѣ, петролейномъ эфирѣ, бензолѣ, бензинѣ, хлороформѣ и сѣроуглеродѣ. Въ водѣ и холодной и горячей не растворяются. Хлорное желѣзо не даетъ окрашиванія.

Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

1. Вещества—0,2034, CO_2—0,5636, H_2O—0,1837
C—75,56%, H—10,02%

2. Вещества—0,2245, CO_2—0,6215, H_2O—0,1975
C—75,50%, H—9,76%

Вычислено для формулы—$C_6H_4O_2(C_4H_9)_2$ C—75,56% H—9,90%

Данное вещество было растворено въ 5% щелочи при кипяченіи и затѣмъ, по остываніи, добавлено соляной кислоты до кислой реакціи. Осѣвшіе кристаллы были растворены въ спиртѣ, изъ котораго, отъ добавленія воды, осѣли безформенные кристаллы кремоваго цвѣта.

Точка плавленія—119,5°.

Для анализа взято:

1. Вещества—0,2213
CO_2—0,6127 C—75,50%
H_2O—0,1980 H— 9,94%

2. Вещества—0,2533
CO_2—0,7014 C—75,45%
H_2O—0,2295 H—10,06%

Вычислено для формулы $C_6H_4O_2(C_4H_9)_2$ C—75,67% H— 9,90%

Изъ чего можно заключить, что и полученное первоначально вещество представляетъ собою дибутилрезорцинъ.

Для того, чтобы провѣрить, что первоначально полученное вещество имѣетъ свободные гидроксилы, я прокипятилъ его въ теченіе 1½ часа, въ сухой колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ съ тремя частями уксуснокислаго натрія (высушеннаго при 130°). Полученное соединеніе, промытое водой, было растворено въ спиртѣ. Отъ добавленія воды осѣли мельчайшіе безформенные кристаллы бѣлаго цвѣта.

Точка плавленія ихъ—135°.

Не растворяются въ холодной и горячей водѣ, не растворяются въ холодной уксусной кислотѣ, трудно растворяются въ холодномъ спиртѣ и въ холодномъ петролейномъ эфирѣ. Легко растворяются въ эфирѣ, хлороформѣ, бензолѣ, бензинѣ, сѣроуглеродѣ, въ горячемъ спиртѣ, въ горячемъ петролейномъ эфирѣ и въ горячей уксусной кислотѣ. Съ хлорнымъ желѣзомъ не даютъ окрашиванія.

Анализъ обнаружилъ:

1. Вещества — 0,2130

	CO_2 — 0,5522	C — 70,70%
	H_2O — 0,1648	H — 8,59%

2. Вещества — 0,2342

	CO_2 — 0,6067	C — 70,58%
	H_2O — 0,1836	H — 8,71%

	OCH_3CO	C — 70,58%
Вычислено для формулы — $C_6H_2(C_4H_9)_2$		
	OCH_3CO	H — 8,50%

что служитъ подтвержденіемъ, что первоначально полученное вещество было дибутилрезорцинъ, такъ какъ два гидроксила были свободны.

При такихъ же точно условіяхъ, но только въ атмосферѣ воздуха, былъ мною полученъ бутиловый эфиръ дибутилрезорцина [1]), по омыленіи котораго былъ полученъ лишь дибутилрезорцинъ, при чемъ этотъ дибутилрезорцинъ представляетъ собою лишь изомеръ дибутилрезорцина, полученнаго въ атмосферѣ углекислоты, такъ какъ онъ и его діацетильное производное разнятся отъ таковыхъ же, ранѣе мною полученныхъ, какъ своей точкой плавленія, такъ и отчасти своей растворимостью.

Нынѣ полученный мною дибутилрезорцинъ имѣетъ точку плавленія—119,5°, его діацетильное производное—135°, полученный же въ атмосферѣ воздуха имѣетъ точку плавленія 116°—118°, а его діацетильное производное 137°—139°.

Дибутилрезорцинъ, полученный въ атмосферѣ углекислоты, легко растворяется въ сѣроуглеродѣ, а дибутилрезорцинъ, полученный послѣ омыленія бутиловаго эфира дибутилрезорцина, не растворяется ни въ холодномъ, ни въ горячемъ сѣроуглеродѣ.

Діацетильный эфиръ нынѣ полученнаго дибутилрезорцина не растворяется въ холодной уксусной кислотѣ, а діацетильный эфиръ дибутилрезорцина, полученнаго послѣ омыленія бутиловаго эфира дибутилрезорцина, легко растворяется въ холодной уксусной кислотѣ.

При условіяхъ, выше изложенныхъ, съ замѣной углекислоты кислородомъ, были получены мелкіе безформенные бѣлые кристаллы съ точкой плавленія 121°.

Съ хлорнымъ желѣзомъ они не даютъ окрашиванія.

Вещество это легко растворяется въ эфирѣ, хлороформѣ, бензолѣ, спиртѣ, сѣроуглеродѣ, уксусной кислотѣ, бензинѣ, петролейномъ

---

[1]) Berl. Ber. 22, 2424.

эфирѣ, трудно растворяется въ горячей водѣ, не растворяется вовсе въ холодной водѣ.

Вещество это было омылено ѣдкой щелочью (5%) при кипяченіи и перекристаллизовано изъ спирта водой. Получились чешуйчатые кристаллы серебристаго цвѣта, съ точкой плавленія 117°—118°. Съ хлорнымъ желѣзомъ не даетъ окрашиванія. Легко растворяется въ эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, бензинѣ, крѣпкой уксусной кислотѣ, спиртѣ, петролейномъ эфирѣ, трудно растворяется въ горячей водѣ и вовсе не растворяется въ холодной водѣ.

Въ настоящее время я еще не могу опредѣленно высказаться, какое вещество у меня получилось, но точка плавленія даннаго вещества (121°) указываетъ, что въ данномъ случаѣ (въ атмосферѣ кислорода) получилось вещество не идентичное съ бутиловымъ эфиромъ дибутилрезорцина (полученное въ атмосферѣ воздуха) имѣющимъ точку плавленія 99° и не идентичное съ дибутилрезорциномъ (полученнымъ въ атмосферѣ углекислоты) съ точкой плавленія 119,5°.

Изъ всего вышесказаннаго можно придти къ заключенію, что желая получить новыя тѣла, слѣдуетъ обратить вниманіе не только на типъ конденсатора, но и на атмосферу, въ которой конденсація происходитъ.

Кіевъ, собственная химико-бактеріологическая лабораторія.

Теорія дѣйствія хлорнаго желѣза при синтезахъ органическихъ соединеній.

А. Л. Гуревича.

А. Клаусъ и Г. Марклинъ[1]) доказали, что при взаимодѣйствіи резорцина съ $AlCl_3$, получается сначала $C_6H_4O_2Al_2Cl_4$ съ выдѣленіемъ двухъ частицъ HCl. Повидимому при взаимодѣйствіи феноловъ съ хлорнымъ желѣзомъ получается то же самое соединеніе $C_6H_4O_2Fe_2Cl_4$. Что дѣйствительно водороды гидроксила сначала вступаютъ въ реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ можно вывести изъ двухъ соединеній, полученныхъ мною. Мною полученъ изъ гидрохинона

---

[1]) Berl. Ber. 18, 2932.

и третичнаго хлористаго бутила въ присутствіи хлорнаго желѣза дибутилхинонъ въ видѣ лимонножелтыхъ кристалловъ. Затѣмъ изъ хинона и хлористаго третичнаго бутила въ присутствіи $FeCl_3$ мною получено совершенно другое тѣло, въ видѣ аморфнаго чернаго порошка, содержащее галоидъ.

Если водороды гидроксиловъ феноловъ не принимали бы участія въ реакціи съ $FeCl_3$ и если бы въ первой стадіи реакціи гидрохинонъ подъ вліяніемъ окисляющаго дѣйствія $FeCl_3$ превращался бы въ хинонъ, то не понятно было бы, почему гидрохинонъ съ хлористымъ третичнымъ бутиломъ не даетъ того же соединенія, какое было получено изъ хинона и хлористаго третичнаго бутила. Повидимому, раньше всего изъ гидрохинона получается соединеніе $C_6H_4O_2Fe_2Cl_4$ и уже на это соединеніе дѣйствуетъ галоидгидринъ, который также находится въ видѣ $(RCl)_22FeCl_3$ по теоріи Густавсона, который говоритъ, что конденсаторъ распредѣляется между углеводородами, входящими до синтеза въ реакцію. При взаимодѣйствіи двухъ данныхъ тѣлъ получается діалкиловый эфиръ діоксифенола въ связи съ хлорнымъ желѣзомъ, затѣмъ подъ вліяніемъ конденсирующей способности хлорнаго желѣза происходитъ атомная перегруппировка и получается діалкилдіоксифенолъ, а желѣзо освобождается, получая возможность производить дальнѣйшее свое дѣйствіе на оставшійся еще свободнымъ діоксифенолъ. Въ гидрохинонѣ реакція идетъ еще дальше, такъ какъ дибутилгидрохинонъ, подъ окисляющей способностью хлорнаго желѣза, превращается въ дибутилхинонъ. Эти переходныя фазы конденсаціи можно выразить слѣдующимъ образомъ:

1) $C_6H_4(OH)_2 + 2FeCl_3 = C_6H_4(O)_22FeCl_2 + 2HCl$
2) $(C_4H_9Cl)_2 + FeCl_3 = (C_4H_9Cl)_22FeCl_3$
3) $C_6H_4O_22FeCl_2 + (C_4H_9Cl)_22FeCl_3 = C_6H_4(OC_4H_9)_24FeCl_3$
4) $C_6H_4(OC_4H_9)_24FeCl_3 = C_6H_2 \begin{matrix}(OH)_2 \\ (C_4H_9)_2\end{matrix} + 4FeCl_3$,

а при конденсаціи гидрохинона съ галоидгидриномъ, въ присутствіи $FeCl_3$, получается еще 5-я стадія, а именно:

5) $C_6H_2 \begin{matrix}(OH)_2 \\ (C_4H_9)_2\end{matrix} + 2FeCl_3 = C_6 \begin{cases} O \\ H_2(C_4H_9)_2 \\ O \end{cases} + 2FeCl_2 + 2HCl$

Въ подтвержденіе четвертой переходной фазы при конденсаціи, а именно по поводу моего предположенія объ изомерной перегруппировкѣ изъ гидрохинона въ ядро, я сошлюсь на объясненія

Кекуле [1]) по поводу соединеній, полученныхъ Вёлеромъ [2]) и Штеделеромъ [3]) хлоргидрохинона, который они получили при взаимодѣйствіи хинона и хлористоводороднаго газа.

По мнѣнію Кекуле, сначала получается, черезъ присоединеніе HCl къ хинону, галоидный эфиръ гидрохинона, а затѣмъ только, вслѣдствіе изомерной перегруппировки, хлоргидрохинонъ. А. Діанинъ [4]) выражаетъ предположеніе, что двуатомный фенолъ, который ему удалось получить изъ фенола и ацетона въ присутствіи дымящейся соляной кислоты, претерпѣваетъ при своемъ образованіи четыре фазы развитія, а именно:

$$1)\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO + HCl = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> C <\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$$

$$2)\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> C <\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + C_6H_5OH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> C <\begin{matrix}OC_6H_5\\OH\end{matrix} + HCl$$

$$3)\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> C <\begin{matrix}OC_6H_5\\OH\end{matrix} + C_6H_5OH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> C <\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

$$4)\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> C <\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> C <\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$$

и, слѣдовательно, «путемъ изомернаго превращенія продукта реакціи» третье уравненіе (эфиры) переходитъ въ четвертое уравненіе (двуатомный фенолъ).

Образованіе кетонопроизводныхъ феноловъ претерпѣваетъ тѣ же переходныя фазы развитія, что и галоидгидрины. Съ одной стороны сначала образуется $C_6H_4O_2 2FeCl_2$, съ другой стороны, какъ доказалъ Перье [5]) относительно галоидангидрида и $AlCl_3$ и, какъ предполагаетъ Мейсель относительно $FeCl_3$ [6]), образуется $(RCOCl)_2$ $2FeCl_3$. Эти два соединенія образуютъ при взаимодѣйствіи сначала эфиръ, а потомъ, вслѣдствіе изомерной перегруппировки, кетонофенолъ. Что сначала образуется сложный эфиръ, а затѣмъ только кетонофенолъ, можно доказать слѣдующимъ фактомъ. Бялобржескій и Ненцкій, получая ацетилсалициловую кислоту, обнаружили, что сначала получается ацетильный эфиръ салициловой кислоты и только послѣ добавленія $FeCl_3$ и поднятія температуры до 110° образуется ацетилсалициловая кислота.

---

[1]) Lieb. Ann., 210, 136.
[2]) Lieb. Ann., 51, 155.
[3]) Lieb. Ann., 69, 322.
[4]) Диссертація о продуктахъ конденсаціи кетоновъ съ фенолами, стр. 49.
[5]) C. R. 116, стр. 1298.
[6]) Къ вопросу о роли хлорнаго желѣза въ реакціяхъ уплотненія, стр. 53.

Наконецъ Ненцкій [1]) получилъ при взаимодѣйствіи гидрохинона съ хлористымъ ацетиломъ, въ присутствіи $FeCl_3$, діацетиловый эфиръ, въ то время, какъ резорцинъ съ хлористымъ ацетиломъ въ присутствіи $FeCl_3$ даетъ діацетилрезорцинъ. Какъ видно, при взаимодѣйствіи гидрохинона съ хлористымъ ацетиломъ реакція остановилась на третьей фазѣ.

Изъ всего вышесказаннаго можно выразить полученіе кетонофеноловъ изъ феноловъ и галоидангидридовъ слѣдующимъ образомъ:

1) $C_6H_4(OH)_2 + 2FeCl_3 = C_6H_4(O)_2 2FeCl_2 + 2HCl$
2) $2RCOCl + 2FeCl_3 = (RCOCl)_2 2FeCl_3$
3) $C_6H_4O_2 2FeCl_2 + (RCOCl)_2 2FeCl_3 = C_6H_4(ORCO)_2 4FeCl_3$
4) $C_6H_4(OCOR)_2 4FeCl_3 = C_6H_2 {(OH)_2 \atop (RCO)_2} + 4FeCl_3$

Раньше, чѣмъ приступить къ выясненію роли хлорнаго желѣза при образованіи кетонофеноловъ изъ ангидридовъ и феноловъ, слѣдуетъ указать, что Адріановскій [2]) доказалъ, что уксусный ангидридъ подъ вліяніемъ $AlCl_3$ переходитъ съ одной стороны въ хлористый ацетилъ, съ другой стороны въ уксусноалюминіевую соль (присутствіе хлорангидрида уксусной кислоты онъ обнаружилъ, отогнавъ его при 55°), затѣмъ уже хлорангидридъ уксусной кислоты конденсируется подъ вліяніемъ свободнаго $AlCl_3$ [3]). Въ виду того, что, какъ доказалъ Мейсель [4]), роль хлорнаго желѣза та же, что и роль $AlCl_3$ и, наконецъ, аналогичность $AlCl_3$ можно также вывести изъ того обстоятельства, что Густавсонъ [5]) получилъ изъ бензола и $AlCl_3$ въ запаяной трубкѣ галоидныя производныя бензола и Б. Тома при такихъ же условіяхъ, въ присутствіи $FeCl_3$, получилъ тѣ же производныя [6]) замѣняя $AlCl_3$ $FeCl_3$,—можно себѣ представить образованіе кетонофеноловъ, подъ вліяніемъ $FeCl_3$, слѣдующимъ образомъ:

1) $6 {CH_3CO \atop CH_3CO}{>}O + 2FeCl_3 = 2Fe(CH_3COO)_3 + 6CH_3COCl$
2) $2CH_3COCl + 2FeCl_3 = (CH_3COCl)_2 2FeCl_3$
3) $C_6H_4(OH)_2 + 2FeCl_3 = C_6H_2O_2 2FeCl_2 + 2HCl$
4) $C_6H_4O_2 2FeCl_2 + (CH_3COCl)_2 2FeCl_3 = C_6H_4(OCH_3CO)_2 4FeCl_3$
5) $C_6H_4(OCH_3CO)_2 4FeCl_3 = C_6H_2 {(OH)_2 \atop (CH_3CO)_2} + 4FeCl_3$

---

[1]) Berl. Ber. 30, 1766.
[2]) Ж. Р. Х. О. *1879*, 116.
[3]) Густавсонъ. Ж. Р. Х. О. *1879*, 129.
[4]) L. C.
[5]) L. C.
[6]) C. R. 126 (2), 1311.

Какъ видно, при взаимодѣйствіи уксуснаго ангидрида съ фенолами приходится брать только большее количество $FeCl_3$ въ виду образованія уксусножелѣзной соли. Подтвержденіемъ, что, въ присутствіи $FeCl_3$, реакція происходитъ такимъ же образомъ, какъ и въ присутствіи $AlCl_3$, служитъ то обстоятельство, что я изъ уксуснаго ангидрида и резорцина въ присутствіи $FeCl_3$ получилъ то же соединеніе, что при тѣхъ же условіяхъ, съ замѣной уксуснаго ангидрида хлористымъ ацетиломъ, получилъ М. Ненцкій[1]). Мнѣ только пришлось употребить большее количество $FeCl_3$; затѣмъ по теоріи Густавсона бензолъ даетъ съ $AlCl_3$ молекулярныя соединенія безъ выдѣленія хлористаго водорода, а мною также доказано, что при взаимодѣйствіи бензола и $FeCl_3$ хлористоводородный газъ не выдѣляется.

Собственная химико-бактеріологическая лабораторія.
Кіевъ. 20-е января 1902 года

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

Элементарный составъ нефтей русскихъ мѣсторожденій и основаніе для ихъ классификаціи.

К. Харичкова.

Въ то время, какъ для твердаго горючаго (ископаемаго угля) элементарный составъ является весьма характернымъ признакомъ и на немъ основана общепринятая классификація Грунера, для нефти такая характеристика является непримѣнимой. На основаніи данныхъ многихъ изслѣдователей, наиболѣе типичныя разности нефти состоятъ, если пренебречъ ничтожнымъ количествомъ ароматическихъ углеводородовъ, изъ циклическихъ тѣлъ состава C_nH_{2n} и предѣльныхъ C_nH_{2n+2}; въ высшихъ фракціяхъ, еще мало изслѣдованныхъ, заключаются углеводороды состава C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} [2]). Но извѣстно, что по мѣрѣ увеличенія n, элементарная разница между углево-

---

[1]) L. C.

[2]) Эти углеводороды, а также нѣкоторая примѣсь бензоловъ также могутъ маскировать результаты элементарнаго анализа, т. е. степень предѣльности углеводородовъ.

дородами C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2} мало-по малу сглаживается. Поэтому, очевидно, что результатъ анализа будетъ всегда находиться въ зависимости отъ количественнаго преобладанія отдѣльныхъ высоко-кипящихъ фракцій и характеризовать нефть на основаніи элементарнаго состава не представляется возможности. Ниже привожу таблицу анализа нефтей изъ различныхъ мѣсторожденій Кавказа и Средней Азіи [1]). Изъ этой таблицы можно видѣть, что, напр., параффиновая нефть изъ Закаспійской области имѣетъ весьма близкій составъ къ безпараффиновой Бакинской и Грозненской, что можетъ быть объяснено только преобладаніемъ въ первой предѣльныхъ углеводородовъ съ высшей температурой кипѣнія въ противоположность послѣднимъ двумъ разностямъ нефти, состоящимъ, главнымъ образомъ, изъ нафтеновъ и вѣроятно съ низшей точкой кипѣнія, слѣд., и съ низшимъ частичнымъ вѣсомъ.

Въ сообщеніи моемъ «Къ химіи нефтеобразовательныхъ процессовъ», читанномъ въ 1896 году, я впервые высказалъ выводъ о дѣленіи русской нефти на два самостоятельные класса: параффиновую (съ большимъ содержаніемъ параффина и богатую предѣльными углеводородами) и безпараффиновую (или нафтеновую). Тотъ же принципъ дѣленія нефти высказанъ впослѣдствіе и нѣкоторыми другими авторами (Энглеромъ, Залозецкимъ, Пеклашомъ и др.), повидимому незнакомыми съ моими работами и потому не ссылавшимися на нихъ.

Но впослѣдствіе, кромѣ упомянутыхъ двухъ типовъ спеціально углеводородной нефти, открыты еще два замѣчательные типа, именно Лишская (сѣрнистая) нефть, состоящая въ значительной массѣ изъ тіоэфировъ и сѣрнистыхъ соединеній, подобныхъ тіофену, и Калифорнская азотистая нефть, состоящая, главнымъ образомъ, изъ гомологовъ пиридина и хинолина. Эта замѣчательная нефть растворима въ соляной кислотѣ и кромѣ органическихъ основаній содержитъ много бензола. Согласно предложенію Пеклаша, эти два новыхъ типа нефти разсматриваются, какъ отдѣльные минералы и обозначаются соотвѣтствующими минералогическими терминами, производимыми отъ фамилій изслѣдователей, открывшихъ и установившихъ эти типы, или изъ названій мѣстностей, именно

1) Сѣрнистая нефть—Маберитъ (отъ химика Мабера).

2) Азотистая—Вертураитъ.

3) Параффиновая—Варренитъ.

---

[1]) Данныя о Бакинской нефти заимствованы изъ работъ Марковникова.

Первые два класса нефти свойственны исключительно американскимъ мѣсторожденіямъ и въ Россіи не встрѣчаются.

Что касается до безпараффиновой нефти, то для нея я предложилъ подраздѣленіе на смолистую (характеризуется высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ остатковъ и большимъ содержаніемъ кислорода) и маслообразную типа Бакинской (богатую смазочными маслами), Эти типы можно разсматривать также и какъ отдѣльные классы и придать имъ соотвѣтствующія минералогическія названія. Именно, маслообразную нефть я предложилъ обозначить марковникитъ по имени знаменитаго изслѣдователя русской нефти, а для смолистой—кавказитъ, въ виду значительной распространенности этого типа на Кавказѣ.

Кромѣ физическихъ постоянныхъ кавказитъ и марковникитъ могутъ быть отличены качественной реакціей, которую могу рекомендовать выполнить слѣдующимъ образомъ.

1 граммъ той и другой нефти растворяется въ 100 куб. сан. петролейнаго эфира. При сравненіи этихъ растворовъ въ калориметрѣ (Farbenmass), кавказитъ даетъ болѣе рѣзкую окраску противъ марковникита приблизительно въ отношеніи 1 : 2. Это зависитъ отъ значительнаго содержанія смолъ, рѣзко окрашенныхъ сравнительно съ соотвѣтствующими фракціями марковникита, состоящими изъ смазочныхъ маслъ, т. е. жидкихъ углеводородовъ. Эта разница выступитъ еще рѣзче по обработкѣ растворовъ сѣрной кислотой. Благодаря разрушенію смолъ, растворъ кавказита принимаетъ желтый или оранжевый цвѣтъ, тогда какъ марковникитъ принимаетъ болѣе темную бурую окраску.

Элементарный составъ русскихъ нефтей.

(по моимъ анализамъ).

Мѣстность: изъ Хидерзинде, близъ станціи Килязи, Кубинскаго ., Бакинской губ.

C = 85,72% H = 12,97% O = 1,31%

Тоже гудронообразная (тяжелая нефть) у д. в. 0,940.

C = 85,07 H = 10,54 O = 4,31

«Нефтяная гора» (Закаспійская область).

C = 86 H = 12,95 S = 0,02 O = 0,9

Челекенская тяжелая нефть.

C = 78,42 H = 15,55 N = 0,22 S — слѣды O = 5,88

Закаспійская (??), по Марковникову.

$C = 86,87$ $H = 12,19$ $S = 0,16$ $O = 0,8$

Грозный, уд. в. 0,906.

$C = 86,41$ $H = 13$ $N = 0,07$ $S = 0,1$ $O = 0,4$

Баку (по Марковникову).

$C = 86,65$ $H = 13,35$

Примѣчаніе. По анализу В. В. Марковникова, Бакинская нефть не содержитъ S N и O, что противорѣчитъ данным другихъ изслѣдователей и влечетъ необходимость переизслѣдовать Бакинскую нефть.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета. Отдѣленіе проф. Марковникова.

137. О гептанафтиленахъ.

Вл. В. Марковникова.

(Краткое сообщеніе).

Въ 1900 г. мною было сообщено [1]), что хлориды и іодиды метилгексанола 1.3, считавшіеся однородными, представляютъ смѣсь изомеровъ непостояннаго, разлагающагося при кипѣніи, съ постояннымъ. То же, конечно, повторилось и для бромида, на что я указалъ въ прошломъ году [2]). При этомъ мною указано на полученіе галоидгидриновъ нафтилена, кипѣвшаго съ замѣчательнымъ постоянствомъ при 103°, и оговорено, что изслѣдованіе продолжается. Раньше въ моей лабораторіи Спиндлеромъ былъ полученъ нафтиленъ т. к. 101°—104° [3]). Существуетъ еще углеводородъ Макена, т. к. 102°—104°, выдѣленный изъ смоляной эссенціи [4]). Кромѣ того, мною и Чердынцевымъ былъ полученъ нафтиленъ т. к. 108°, имѣющій опредѣленное строеніе

$$1.2 - CH_2CH_2C(CH_3) = CHCH_2CH_2 -$$ [5]).

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **32**. 303.

[2]) Ib. **33**. 116 (2).

[3]) Ib. **24**. 40 (*1891* г.).

[4]) Т. к. опредѣлена мною для образца, полученнаго отъ Макена.

[5]) Ib. 303.

Очевидно, что я долженъ былъ попытаться найти связь между найденной мною [1]) изомеріей галоидгидриновъ и различныхъ, полученныхъ мною и Макеномъ, нафтиленовъ, чѣмъ я и занимался. При этомъ вполнѣ естественно и необходимо было обратить вниманіе на стереоизомерію, какъ это мною указано въ статьѣ объ изомеріи галоидгидриновъ.

Сдѣланнаго казалось достаточнымъ, чтобы считать себя гарантированнымъ отъ вмѣшательства въ мою работу по крайней мѣрѣ химиковъ, читающихъ русскій химическій журналъ.

Въ протоколѣ 7 февраля 1902 г. появилась замѣтка Н. Д. Зелинскаго по тому же вопросу. Сдѣлавъ ссылку только на статью Кондакова и Шиндельмейзера, Н. Д. Зелинскій сообщаетъ о «изолированныхъ» имъ нафтиленахъ и ихъ уд. вращеніи.

т. к.	103°	105,5°—106,5°	105,5°—106°	105,5°—106°
$[\alpha]_D$	+ 81,47°	48,29°	30,30°	17,78°

Совершенно такъ же, какъ и Зелинскій, т. е. «въ зависимости отъ условій ихъ происхожденія путемъ той или другой реакціи» мною получены изъ галоидгидриновъ нафтилены съ различными температурами кипѣнія, какъ публиковано мною раньше, и опредѣлена ихъ вращательная способность съ приборомъ Лорана.

Я нашелъ для большинства случаевъ рѣзко выраженное пониженіе вращенія съ повышеніемъ т. к.

№№	1	2	3	4	5	
т. к.	102°—102,1°	102°—102,8°	102°—103°	103°—103,3°	103,5°—104°	104°—105°
$[\alpha]_D$	= + 74°46′	73°15′	60°24′	73°23′	62°24′	55°13′

У Зелинскаго изъ 4-хъ случаевъ только одинъ подтверждаетъ найденную мною зависимость, въ остальныхъ же т. кипѣнія какъ бы не вліяетъ на вращеніе, а, повидимому, только происхожденіе углеводорода. Примѣръ углеводородовъ № 5 т. к. 103,5°—104° и 104°—105°, представляющихъ фракціи одного и того же продукта, показываетъ, что величина вращенія здѣсь имѣетъ лишь относительное значеніе. Можно выфракціонировать различныя части, имѣющія весьма различное вращеніе.

Изъ всѣхъ имѣющихся у меня данныхъ можно въ настоящее время сдѣлать слѣдующіе выводы. Извѣстные въ настоящее время гептанафтилены представляютъ или структурные изомеры вторич-

---

[1]) Въ работѣ, опубликованной Кондаковымъ и Шиндельмейзеромъ въ 1900 г., тоже не упоминается объ изомеріи галоидгидриновъ (Journ. f. pr. Ch. [2] 61. 405). Не говорилъ о томъ нигдѣ раньше и Зелинскій.

ные $-CH=CH-$, или вторично третичный $-CH=CCH_3-$, или, какъ въ разбираемыхъ случаяхъ, смѣсь вторичныхъ [формула I, CH_3] и [формула II, CH_3]; къ нѣкоторымъ изъ нихъ (№№ 3, 4 и 5) вѣроятно примѣшанъ изомеръ [формула III, CH_3]. Углеводородъ II съ неизвѣстнымъ вращеніемъ и недѣятельный III могутъ понижать вращеніе. Нафтиленъ II кипитъ, повидимому, выше, чѣмъ I. Его присутствіе доказано въ нѣкоторыхъ изслѣдованныхъ нафтиленахъ. Углеводородъ вторичный Макена имѣетъ другое строеніе, чѣмъ нафтиленъ Спиндлера и нафтиленъ Марковникова и Чердынцева. Нафтиленъ, кипящій постоянно при 103°, есть смѣсь, подобно тому, какъ и всѣ нафтилены, съ которыми мы имѣли дѣло, за исключеніемъ нафтилена Марковникова и Чердынцева.

Мною полученъ невращающій бромидъ и гептанафтенолъ, кипящій на 6° ниже β-метилгексанола и съ болѣе слабымъ вращеніемъ $\alpha_D - 0°45'$ и $\alpha_D = - 0°51'$. β-метилгексанолъ, вѣроятно, есть смѣсь праваго и лѣваго алкоголя.

Невращающій бромидъ даетъ вращающій нафтиленъ.

Галоидгидрины постоянные удалось перевести отчасти въ непостоянные. Постоянные даютъ нафтиленъ, болѣе сильно вращающій, т. е. отщепленіе галоидоводорода направляется, согласно теоріи взаимнаго вліянія, преимущественно въ сторону углерода, связаннаго съ большимъ числомъ углеродовъ, или, какъ принято выражаться, въ сторону третичнаго углерода.

Въ зависимости отъ способа полученія галоидгидрина, въ немъ содержится большее или меньшее количество нафтилена. Отсюда слѣдуетъ, что при присоединеніи галоидоводорода въ обратномъ порядкѣ можетъ получиться изомерный галоидгидринъ, изъ котораго, отнятіемъ галоидоводорода, можетъ произойти новый нафтиленъ. Напримѣръ, исходя отъ β-алкоголя получится смѣсь бромида съ нафтиленомъ и дальнѣйшія превращенія выразятся такъ, что начиная съ нафтилена 2.3 вторичнаго, приходимъ къ нафтилену 1.2 вторично-третичному:

[кольцо: HCH_3, H_2, HBr] → [кольцо 2.3: HCH_3] → [кольцо: HCH_3, HBr, H_2] → [кольцо 1.2: CH_3]

Опытъ показалъ, что различные нафтилены относятся различно къ галоидоводородамъ и другимъ кислотамъ. Одни изъ нихъ даютъ легко полимеры и нами полученъ дигептанафтиленъ $C_{14}H_{24}$, кипящій при 257°—259°.

Пользуясь этимъ различіемъ, получимъ изомерный алкоголь.

Изъ сказаннаго видно, что разобраться въ этихъ сложныхъ явленіяхъ не особенно легко и я сообщаю эти предварительныя данныя лишь вслѣдствіе публикаціи Н. Д. Зелинскаго. Впрочемъ, кромѣ указанія на существованіе различно вращающихъ нафтиленовъ, они содержатъ, уже въ своемъ настоящемъ видѣ, нѣкоторые положительные и опредѣленные результаты.

Москва. 2 мая 1902 г.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета. Отдѣленіе проф. Марковникова.

138. О бензолѣ въ грозненской нефти и ея химическомъ характерѣ.

Вл. Марковникова.

Въ 1897 г. мнѣ случилось изслѣдовать бензинъ изъ грозненской нефти съ цѣлью сравнить степень его сходства съ бакинскимъ бензиномъ Апшеронскаго полуострова. Считаю полезнымъ сообщить полученные результаты, такъ какъ они могутъ служить для характеристики грозненской нефти, до сихъ поръ еще весьма мало изслѣдованной.

Какъ извѣстно, грозненская нефть въ техническомъ отношеніи сильно отличается отъ нефти Апшеронскаго полуострова тѣмъ, что содержитъ гораздо меньше керосина и, наоборотъ, гораздо больше легкихъ углеводородовъ, въ томъ числѣ и бензина. Высококипящихъ частей (остатковъ, мазута) въ ней тоже больше и притомъ несравненно болѣе густой консистенціи. Кромѣ параффина это повидимому зависитъ отъ значительнаго содержанія окислившихся углеводородовъ.

Легкіе углеводороды: петролейный эфиръ, бензинъ и лигроинъ и теперь уже получаются въ значительныхъ количествахъ на грозненскихъ заводахъ и не находятъ примѣненія.

Изслѣдованный бензинъ уд. в. 0,730 $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ имѣлъ очень неприятный запахъ сѣрнистыхъ соединеній, которыя при фракціонировкѣ всѣ отгоняются до 35°. При медленной фракціонировкѣ съ дефлегматоромъ въ два съ половиной аршина перегонка началась при 20° и, несмотря на холодильникъ въ $1^1/_2$ аршина, выдѣлялось много газовъ. Различныя фракціи, по обработкѣ ихъ сѣрноазотной кислотой, имѣли одинаковый уд. вѣсъ съ соотвѣтствующими очищенными фракціями бензина изъ апшеронской нефти.

Для примѣра привожу фракціи:

65°—85°	d = 0,726 (балаханск.)	0,726 (грозненск.)
85°—95°	0,743 »	0,743 »

Это полное сходство, конечно, случайное, потому что и для апшеронскаго бензина изъ различныхъ буровыхъ рѣдко получаются вполнѣ сходные уд. вѣса, по крайней мѣрѣ для фракцій въ предѣлахъ 2°. Иногда они разнятся даже во второй десятичной. Но, во всякомъ случаѣ, сходство уд. вѣсовъ обоихъ бензиновъ доказываетъ сходство ихъ химическаго состава. Грозненскій бензинъ также представляетъ смѣсь нафтеновъ, пентаметиленовъ съ парафинами, при преобладаніи первыхъ. Относительныя количества болѣе тщательно выдѣленныхъ фракцій показали, что, сравнительно съ бакинскимъ, въ немъ содержалось менѣе гексанафтена и больше гептанафтена и метилпентаметилена. Но эти количества могутъ быть также случайны только для даннаго образца, потому что онъ полученъ на заводѣ не изъ свѣжей нефти, а изъ смѣси ея съ резервуарной или, какъ называютъ, амбарной нефтью и лигроиномъ [1]). Не измѣняя общаго характера состава, это можетъ влiять на относительныя количества отдѣльныхъ углеводородовъ.

Особенно было интересно сравнить содержаніе бензола. Въ продуктѣ, кипѣвшемъ до 105°, найдено 3,79% бензола съ примѣсью нѣкотораго количества толуола.

Такимъ образомъ, количество бензола въ шесть разъ превышаетъ то, которое было найдено мною въ Апшеронскомъ бензинѣ, уд. в. 0,730 въ погонѣ, кипѣвшемъ до 95°. По всей вѣроятности, грозненская нефть вообще болѣе богата ароматическими углеводородами.

Такое содержаніе бензола даетъ возможность получать его нитропроизводныя прямо изъ бензина послѣ его тщательной фракціонировки съ колонными аппаратами.

Москва. 1 мая 1902 г.

---

[1]) Продуктъ перегонки промежуточный между бензиномъ и керосиномъ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

12-го сентября 1902 г.

Предсѣдательствуетъ Д. П. Коноваловъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдатель привѣтствуетъ иногородняго члена И. А. Каблукова, профессора Московскаго сельско-хозяйственнаго института.

Предсѣдатель сообщаетъ, что 20-го мая скончался членъ Отдѣленія Феликсъ Феликсовичъ Навроцкій, проф. Варшавскаго университета. Присутствующіе почтили память его вставаніемъ.

Н. А. Меншуткинъ дѣлаетъ сообщеніе о съѣздѣ естествоиспытателей и врачей Сѣвера въ Гельсингфорсѣ, который имѣлъ мѣсто съ 24 іюня по 29 іюня 1902 года. Согласно порученію Отдѣленія, докладчикъ передалъ химической секціи съѣзда поздравленіе Русскаго Физико-Химическаго Общества и пожеланіе успѣха съѣзда. Химическая секція просила передать Обществу ея благодарность, тѣмъ болѣе живую, что наше общество было единственнымъ, почтившимъ поздравленіемъ химическую секцію. Число членовъ съѣзда было нѣсколько болѣе тысячи; русскихъ ученыхъ было болѣе 200 человѣкъ, болѣе, чѣмъ въ отдѣльности шведовъ, норвежцевъ или датчанъ. Въ химической секціи значительное число русскихъ членовъ имѣло слѣдствіемъ то, что доклады и пренія велись или сплошь на нѣмецкомъ языкѣ—или же докладъ на одномъ изъ скандинавскихъ языковъ сопровождался резюме на нѣмецкомъ языкѣ. Завѣдывающимъ секціей былъ проф. Гьелтъ, ректоръ Гельсингфорскаго университета. Секція химіи имѣла пять засѣданій и одно, соединенное съ секціей физики. Доклады сдѣлали: Аррeніусъ, Асканъ,

Компа, Видеманъ, Линдбомъ, Кистяковскій, Курбатовъ и др. Внѣсекціонная жизнь химической секціи била ключемъ; по обычаю всѣхъ съѣздовъ химики составляли дружную семью и на этомъ съѣздѣ. Встрѣча пріѣзжихъ была самая радушная: съѣздъ и городъ чередовались въ ихъ чествованіи; участники съѣзда навѣрное сохранятъ о Гельсингфорскомъ съѣздѣ весьма свѣтлое воспоминаніе.

Закрытой баллотировкой избранъ въ члены Общества по Отдѣленію химіи Федоръ Аристидовичъ Стамогло, предложенный въ засѣданіи 25 апрѣля 1902 г.

Предлагаются въ члены Общества по Отдѣленію химіи: Гордонъ Александръ Бернгардовичъ, магистрантъ фармаціи; предлагаютъ А. Зайцевъ, А. Альбицкій, А. Казанецкій. Антоновъ, Георгій Николаевичъ, кандидатъ естественныхъ наукъ, и Аваловъ, Іосифъ Давыдововичъ, лаборантъ Варшавскаго Политехническаго Института, предлагаютъ Д. П. Коноваловъ, Е. В. Биронъ, В. С. Курбатовъ. Васильевъ Николай Михайловичъ и Вишняковъ Михаилъ Николаевичъ, кандидаты естественныхъ наукъ, Морозуевъ Николай Павловичъ, лаборантъ Спб. Городской лабораторіи, предлагаютъ В. Е. Тищенко, А. А. Григорьевъ, А. В. Истоминъ.

Согласно постановленію Отдѣленія Химіи отъ 7-го января 1899 года избраны для указанія конкуррентовъ на малую премію Бутлерова и премію Зинина и Воскресенскаго двѣ комиссіи. Въ комиссію по преміи Бутлерова вошли гг. Е. Е. Вагнеръ, Д. П. Коноваловъ, Н. С. Курнаковъ, Н. А. Меншуткинъ, А. Е. Фаворскій и кандитами В. Е. Тищенко, Ф. Ф. Бейльштейнъ, А. А. Яковкинъ. Въ комиссію по преміи Зинина и Воскресенскаго гг. Ф. Ф. Бейльштейнъ, Д. П. Коноваловъ, Н. А. Меншуткинъ, А. Е. Фаворскій, А. А. Яковкинъ и кандидатами Е. Е. Вагнеръ, В. В. Марковниковъ и В. Е. Тищенко.

Въ библіотеку Отдѣленія за май, іюнь, іюль, августъ поступили слѣдующія книги:

Горбуновъ. В. Таблицы расцѣнокъ для ткацкаго производства. Москва. 1902 г.

Журналъ медицинской химіи и органотерапіи 1—1. 1—2. 2. 3. 8. 9. 10. 11. 12. 15. 16. 17. 18.

Записки Новороссійскаго Общества Естествоиспытателей 2—20; 1—22.

Кондаковъ, И. Нѣсколько замѣчаній о книгѣ «Курсъ фармаціи» В. А. Тихомирова. Москва 1895 г.

Курнаковъ, Н. Матеріалы для изученія металлографіи. С.-Петербургъ. 1902 г.

Лидовъ, А. Къ вопросу о составѣ инертной части воздуха. 1902 г.

Лѣтопись на Българското книжовно дружество въ София. II. 1900 — 1901. Притурка къмъ «Периодическо Списаніе», кн. 62. София. 1902 г.

Милетичъ, А. Старото Българско население въ сѣвероизточна България. София. 1902 г.

Сааковъ, А. Готтентотскій клопъ и другія вредныя насѣкомыя и грибныя болѣзни въ Ахалкалакскомъ уѣздѣ. Тифлисъ. 1902 г.

Сапожниковъ, А. Ацетиленъ и ацетиленовое освѣщеніе. С.-Петербургъ. 1897 г.

Смирновъ, С. Отчетъ о дѣятельности Иваново-Вознесенскаго Отдѣленія И. Р. Техническаго Общества за 1901 г.

Christensen, A. Om Bromderivater af Chinaalkaloiderne og om de gennem disse dannede brintfattigere Forbindelser. Kjobenhavn. 1902.

Journal für praktische Chemie. 1878—1894 г.

Knudsen Martin. Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. Kjobenhavn. 1902 г.

Öholm William. Bidrag till Kännedomen om hydrodiffusionen särskildt Elektrolyters Hydrodiffusion. Helsingfors. 1902.

Plotnikow, W. Ueber die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff. 1902.

The Kyoto Imperial University Calendar. 2561—62 (1901—1902).

Twelft Census of the United states. Census Bulletin 210. 1902.

Walther Julius. Synthese der Kohlenhydrate und darauf begründete Erklärung der Naturprocesse. Cöthen. 1902.

Winther, Chr. Rotationsdispersionen hos de spontant aktive Ttoffer. Kjobenhavn. 1902.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) В. Я. Курбатовъ сообщаетъ результаты изслѣдованій скрытыхъ теплотъ испаренія анилина при уменьшенныхъ давленіяхъ. Для этого былъ подробно разработанъ методъ, подобный употребленному авторомъ въ работѣ надъ хлористоводороднымъ анилиномъ. Были сдѣланы опредѣленія при температурахъ отъ 126,5° (125 мм.)

*

до 184° (751 мм.). Величины полныхъ скрытыхъ теплотъ испаренія измѣняются въ очень сложной зависимости отъ температуры. Истинныя скрытыя теплоты увеличиваются сначала быстро и затѣмъ очень медленно по мѣрѣ уменьшенія температуры, напоминая кривыя ассоціированныхъ жидкостей (этиловаго спирта, напр.). Плотности насыщеннаго пара обнаруживаютъ максимумъ вблизи температуры 135,5°. Послѣдніе два факта подтверждаютъ, что анилинъ — ассоціированная жидкость.

2) Онъ же. О правилѣ Шиффа измѣненія теплоемкостей органическихъ жидкостей съ температурой.

Въ $188^6/_7$ году Шиффъ установилъ правило, согласно которому теплоемкость органическихъ жидкостей измѣняется въ линейной зависимости отъ температуры и теплоемкость близко кипящихъ гомологовъ выражается формулами съ одинаковыми коэффиціентами. Это правило оказалось невѣрнымъ въ примѣненіи къ анилину, при изслѣдованіи котораго авторомъ былъ замѣченъ минимумъ теплоемкости [1]). Чтобы рѣшить, насколько это правило дѣйствительно, и не представлялъ ли исключеніе анилинъ лишь потому, что его молекулы ассоціированы, были изслѣдованы псевдокумолъ и этиловый эфиръ бензойной кислоты—жидкости неассоціированныя. Оказалось, что двѣ фракціи псевдокумола (отъ Кальбаума), кипящія въ полуградусѣ, имѣютъ различныя теплоемкости: 0,4756 для фр. 169,4°—169,9°, и 0,4788 для фр., 169,9°—170,4°, что опровергаетъ вторую часть правила Шиффа, по которому возможныя подмѣси, и этилбензолъ и мезитиленъ должны имѣть теплоемкость равную псевдокумолу. Кромѣ того полученныя числа на 4% и 3% выше вычисляемаго изъ правила Шиффа 0,4921. Точно такъ же по Шиффу для этиловаго эфира бензойной кислоты $C_{17}^{208} = 0{,}4585$, опытъ далъ 0,4172. Такимъ образомъ, правило Шиффа оказывается совершенно невѣрнымъ, и, какъ видно изъ дальнѣйшаго, примѣненіе его для экстраполяціи можетъ привести къ ложнымъ результатамъ.

3) Онъ же. О скрытой теплотѣ испаренія и теплоемкости ртути.

Скрытая теплота испаренія ртути была опредѣлена въ спеціально придуманныхъ приборахъ по способу смѣшенія. Сдѣлано 4 опыта, причемъ перегонялось около 150 гр. при 3,5° подъема температуры. Получено въ среднемъ $\int_{20}^{356} cdt + \rho = 80{,}5$. Была такъ же опре-

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 521 [*1902*].

дѣлена средняя теплоемкость отъ 340° до 20° получено $c = 0{,}03730$. Слѣдовательно $\rho = 67{,}8$ калор., среднее изъ четырехъ опытовъ. Плотность насыщеннаго пара 100,3 по водороду. Константа Трутона 21,5 указываетъ на то, что ртуть не ассоціирована въ жидкомъ состояніи, а низкая плотность пара на высокую критическую температуру. Замѣчательно увеличеніе средней теплоемкости, которая до 250° уменьшается отъ $C^{0} = 0{,}0334$ до $C^{250} = 0{,}0321$ по даннымъ Винкельмана и Наккари [1]).

4) Онъ же. О законѣ Трутона.

Въ одной изъ предыдущихъ работъ [2]) автора были собраны всѣ существующія опредѣленія скрытыхъ теплотъ испаренія и константы Трутона. Для случаевъ нормальнаго испаренія величины константъ колебались вообще отъ 20—21,5. Были однако и довольно большія отклоненія, какъ числа М. Маршалля 22,0 для пропіоновометиловаго и 22,5 для уксуснопропиловаго эфировъ, числа Шиффа для высоко кипящихъ бензольныхъ углеводородовъ, нѣкоторыя числа В. Ф. Лугинина. Въ сообщеніи, сдѣланномъ въ маѣ авторомъ, были указаны причины погрѣшностей въ работахъ М. Маршалля и Лугинина, именно неполное и неравномѣрное прогрѣваніе жидкости, а у первой кромѣ того и неувѣренность въ величинѣ сопротивленія накаленной проволоки при высокой температурѣ. Оставалось выяснить, насколько числа Шиффа составляютъ исключеніе. Предполагая, что причина ошибки — примѣненіе правила Шиффа (см. выше), авторъ опредѣлилъ полную скрытую теплоту испаренія псевдокумола $\int_{40}^{170} c dt + \rho = 146$ кал., а слѣдовательно (принимая теплоемкости изъ опыта) $\rho = 73{,}7$ кал. и $k = 20{,}0$. Итакъ и въ данномъ случаѣ нѣтъ исключенія изъ закона. То же мы видѣли и для ртути. Поэтому можно сказать, что законъ Трутона—общій для всѣхъ органическихъ жидкостей, величина константы колеблется отъ 20,0 до 21,5, не отклоняясь отъ средней величины 20,7 больше 3—5%. Въ случаѣ исключеній мы несомнѣнно имѣемъ дѣло съ той или другой ненормальностью, съ диссоціаціей или ассоціаціей молекулъ.

5) Е. В. Биронъ сообщаетъ отъ имени В. В. Соболевой—объ экстраполяціи точки плавленія химически однороднаго вещества на основаніи измѣреній по изобарамъ объемовъ вблизи точки плавленія. Авторъ разработалъ методъ опредѣленія т. пл. чистаго вещества, пользуясь веществомъ нечистымъ. Методъ основанъ на опре-

---

[1]) Таблицы Ландольта, 321.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 271 [*1902*].

дѣленіи въ особомъ дилатометрѣ объема смѣси жидкаго вещества и кристалловъ при постепенномъ расплавленіи кристалловъ. Считая, что примѣси находятся въ растворѣ въ расплавленномъ веществѣ и что онѣ понижаютъ температуру плавленія пропорціонально своей концентраціи, авторъ выводитъ уравненіе, позволяющее по наблюденнымъ объемамъ и т. пл. вывести величину истинной т. пл. чистаго вещества. Такимъ образомъ опредѣлены т. пл.: ортокрезолъ—30,05°; дифениламинъ—54,09°; нафталинъ 80,98°; ванилинъ 81,32°.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

6) Отъ имени Н. Аверкіева — объ осажденіи металлическаго золота въ кристаллическомъ видѣ алдегидомъ муравьиной кислоты. Для осажденія необходимо, чтобы растворы были сильно подкислены HCl или HNO_3. Реакція идетъ на холоду, но при нагрѣваніи протекаетъ быстрѣе. На 200—300 кб. см. раствора $AuCl_3$ (0,01 Au на литръ) берется 10 кб. см. воднаго раствора формалдегида. Изъ растворовъ $AuBr_3$ золото осаждается хуже. Кристаллы представляютъ большею частью комбинаціи куба и октаэдра, встрѣчаются и другія формы. Величина кристалловъ 0,2—0,9 мм. Уд. в. 19,43095. Изъ кислыхъ растворовъ смѣси $AuCl_3$ съ солями Cu, Sb, Hg, Zn, Pb, Mn, Sn, As и металловъ 1 и 2 группъ выпадаетъ только Au. Pt также осаждается формалдегидомъ, но медленно, особенно слабые растворы (менѣе 0,005 Pt на литръ).

7) Отъ имени К. В. Харичкова—дробное сожиганіе метана и водорода по способу Винклера. Опыты велись дополнительно къ ранѣе изложеннымъ (Ж. Р. Х. О. **34**, 393), объ отношеніи къ палладіевому асбесту смѣсей водорода съ другими горючими газами. Въ смѣси съ окисью углерода и изопентаномъ водородъ сгораетъ выше обычной температуры. Совершенно иные результаты получаются при дробномъ сожиганіи водорода въ смѣси съ метаномъ. Температура загоранія водорода не повышается, но значительная часть метана сгораетъ одновременно съ водородомъ. Таковой результатъ, неблагопріятный для примѣненія дробнаго сожиганія даже въ ограниченномъ случаѣ анализа смѣсей водорода и метана, можно предвидѣть, принимая во вниманіе высокій тепловой эффектъ реакціи горѣнія водорода и развитія въ мѣстахъ горѣнія водорода температуры, превышающей температуру загоранія метана.

8) Отъ имени его-же — объ анализѣ горючаго газа, выдѣляющагося среди Каспійскаго моря вблизи Бакинской бухты (на такъ называемыхъ морскихъ огняхъ). По анализу пробъ этого газа, взятаго въ различныхъ пунктахъ выдѣленія его на морѣ 24-го мая,

газъ этотъ оказался состоящимъ изъ метана съ примѣсью азота (3,72—4,83%).

9) Отъ имени его-же—нѣсколько данныхъ о составѣ техасской нефти. Свойства этой нефти, литературныя данныя о которой крайне разнорѣчивы, весьма благопріятствуютъ для переработки ея на освѣтительныя масла (выходъ керосина 58%). Сѣры—0,24%, парафина—0,2%. Образецъ изслѣдованной нефти по всѣмъ даннымъ соотвѣтствуетъ такъ называемой легкой корсиканской нефти и рѣзко отличается отъ тяжелыхъ разновидностей нефти другихъ мѣстностей Техаса.

10) Отъ имени студентовъ С. Сигорскаго и А. Сорокина—о растворимости въ нефтяномъ бензинѣ нафтеновокислыхъ солей Ag, закиси Cu и закиси Hg. О растворимости въ углеводородныхъ смѣсяхъ нафтеновокислыхъ солей, образуемыхъ окислами R_2O, имѣется очень мало данныхъ. Но выясненіе этого обстоятельства представляетъ научный интересъ, а въ частности, касательно серебряныхъ солей, это важно и въ отношеніи аналитическомъ; именно предстояло выяснить, отнесутся ли нафтеново-серебряныя соли, какъ соли жирныхъ кислотъ (нерастворимыя въ углеводородахъ) или, какъ соли смоляныхъ кислотъ (растворимыя, каковымъ свойствомъ пользуются при анализѣ мыла). Серебряная соль оказалась растворимой въ достаточномъ количествѣ, соль закиси ртути трудно растворима, какъ и крайне непрочная мѣдная закисная соль, т. е. аналогично щелочнымъ солямъ нафтеновыхъ кислотъ.

11) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и М. Рождественскаго—о циклическомъ кето-спиртѣ—метил-(1)-циклогексанолонѣ-(3)-$C_7H_{12}O_2$. Изучая продукты превращенія бромида метил-(1)-циклогексанона (3), намъ удалось перейти къ циклическому кето-спирту, въ которомъ какъ кетонная, такъ и спиртовая функціи находятся въ ядрѣ.

Полученіе бромида метил-циклогексанона соединено со значительными трудностями, выходы на бромидъ не особенно хороши, такъ какъ при обромленіи этого кетона образуются и продукты конденсаціи подъ вліяніемъ бромистоводородной кислоты. Изъ продуктовъ реакціи выдѣлено два бромкетона, изъ которыхъ одинъ перегоняется при 102°—103° ($H = 13$) и представляетъ жидкость, другой, кипящій при 106°—107° ($H = 13$), представляетъ кристаллическое тѣло, плавящееся послѣ перекристаллизаціи изъ сѣрнистаго углерода при 83°—85° и имѣющее составъ $C_7H_{11}OBr$.

Бромидъ оптически дѣятеленъ, его $[\alpha]_D$ въ толуольномъ растворѣ равно—47°,9.

Бромидъ метил-(1)-циклогексанона-(3) легко растворяется при обыкновенной температурѣ въ концентрированномъ водномъ растворѣ ѣдкаго кали, замѣщая при этомъ бромъ на водный остатокъ. Реакціей ѣдкой щелочи на названный бромидъ мы разсчитывали перейти къ бициклическому кетону, но вмѣсто него констатировали образованіе кето-спирта, строеніе котораго можетъ быть выражено слѣдующими двумя наиболѣе вѣроятными формулами:

```
                 CH3                          CH3
                  |                            |
                 CH                           CH
I.       CH2 /      \ CH.OH      II.   CH2 /      \ CH2
            |        |                    |        |
         CH2 \      / CO               CH2 \      / CO
                 CH2                          CH.OH
```

Полученный нами метил-(1)-циклогексанолонъ-(3) представляетъ жидкость съ характернымъ запахомъ кетоно-спиртовъ, имѣющихъ открытую цѣпь углеродныхъ атомовъ; перегоняется онъ при 85°—86° ($H = 12$ мм.); растворъ азотнокислаго серебра и Фелингова жидкость быстро возстановляются этимъ кетоно-спиртомъ. При долгомъ стояніи метил-(1)-циклогексанолонъ (3) конденсируетъ по типу алдольнаго уплотненія.

По многимъ реакціямъ онъ напоминаетъ углеводы простѣйшаго состава, а потому съ нѣкоторымъ правомъ можетъ быть разсматриваемъ, какъ циклическая кетобіоза; оптическая дѣятельность ея $[\alpha]_D = 21°,6$; удѣльный вѣсъ $d_{4°}^{19°} = 1,0399$; $n_{19°} = 1,4657$. Откуда $R^2 = 34,10$. Теорія для циклическаго кето-спирта $C_7H_{12}O_2$ требуетъ $R^2 = 33,93$.

Отъ продуктовъ обромленія другихъ циклическихъ кетоновъ мы разсчитываемъ перейти къ ряду представителей циклическихъ кето-спиртовъ и ихъ производныхъ.

12) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго — о камферфоронѣ. Для камферфорона (камфорона) въ настоящее время принята формула Бредта и Землера слѣдующаго строенія:

```
          CH3  CH3
            \  /
             C
             ||
     CH2—C
      |        \
      |         >CO
      |        /
     CH2—CH
          |
          CH3
```

Камфорфоронъ однако до сихъ поръ въ химически чистомъ состоянiи не былъ полученъ. Желая провѣрить эту формулу, я приготовилъ нѣкоторое количество камфорфорона сухой перегонкой смѣси камфарной кислоты (1 ч.) и гидрата окиси кальцiя (3 ч.). Полученный камфоронъ былъ переведенъ въ семикарбазонъ, послѣднiй перекристаллизованъ изъ метиловаго алкоголя. Кетонъ, регенерированный изъ семикарбазона (т. пл. 186°—188°), кипитъ при 80°—81° ($H = 12$ мм.), и представляетъ вполнѣ чистый, индивидуальный камфоронъ со слѣдующими свойствами:

$d_{4^\circ}^{18^\circ} = 0{,}9321$; $n_{18^\circ} = 1{,}4831$; откуда $R^2 = 42{,}29$. Теорiя для кетона съ одной двойной связью вышеприведенной формулы $C_9H_{14}O$ требуетъ 41,22; для энольной же формулы съ двумя двойными связями—42,16.

Такимъ образомъ, камфоронъ представляетъ не кетонъ, а циклическiй спиртъ съ двумя двойными связями, изъ которыхъ одна находится въ ядрѣ, а потому строенiе его, принимая пентаметиленовое въ немъ кольцо, должно быть:

```
      CH3 CH3
        \ /
         C
         ||
 CH2—C\
 |      >C.OH
 CH2—C//
         |
        CH3
```

Такое строенiе камфорона объясняетъ отсутствiе, какъ извѣстно, въ немъ способности давать съ гидроксиламиномъ нормальный оксимъ.

13) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и А. Мозера—о замыканiи пентаметиленоваго кольца при помощи магнiйорганическихъ соединенiй. Принимая во вниманiе химическую подвижность магнiйорганическихъ соединенiй, можно было ожидать, что осуществится реакцiя, выражаемая послѣдовательно уравненiями:

$$\text{I. } CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2J + Mg = CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2MgJ$$

Такое металлоорганическое соединенiе (магнiйiодацетобутилъ) содержитъ кетогруппу по отношенiю къ углеродному атому, связанному съ магнiемъ, въ положенiи 1,5. Поэтому мы въ правѣ были предположить, что благопрiятныя стереохимическiя отношенiя вызовутъ интрамолекулярную реакцiю, въ результатѣ которой произойдетъ замыканiе кольца:

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2—CH_2—CH_2MgJ \end{array} \quad = \quad \begin{array}{lll} CH_3 & & \\ | & & \\ C—OMgJ & & \\ | & \searrow & \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & — & CH_2 \end{array}$$

Теоретически ожидаемый продуктъ перегруппировки при дѣйствіи воды долженъ привести къ образованію спирта, метил-(1)-циклопентанола-(1):

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C\diagup OMgJ \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2—CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2—CH_2 \end{array}$$

Намъ удалось осуществить желаемую реакцію. Опыты съ соотвѣтствующими цинкорганическими соединеніями были также нами поставлены, но не привели къ положительнымъ результатамъ. Лишь при дѣйствіи магнія на ацетобутиліодидъ цѣль была достигнута.

14) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и студ. Д. Александрова— о жидкомъ камфанѣ. Этотъ углеводородъ $C_{10}H_{18}$ былъ нами полученъ, какъ побочный продуктъ, но въ довольно значительномъ количествѣ, при изученіи реакціи магнія въ присутствіи эфира и угольной кислоты на пиненіодгидратъ (т. к. 107°—109° при 11 мм.). Послѣдній былъ полученъ дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты (1,96) на пиненъ, препаратъ Шиммеля, предварительно перегнанный надъ натріемъ, 157°—159°.

Выдѣленный нами камфанъ образовался по слѣдующей реакціи:

$$C_{10}H_{17}.J + Mg + \text{эфиръ} = C_{10}H_{17}.MgJ + \text{эфиръ}.$$

Разложеніемъ водой магнійорганическое соединеніе дало углеводородъ $C_{10}H_{18}$.

Онъ обладаетъ слѣдующими свойствами: т. к. 157°—159° ($H = 737$ мм.); $d_{4^\circ}^{21^\circ} = 0{,}8413$; $n_{21^\circ} = 1{,}4548$.

Молекулярная рефракція 44,54.

Для $C_{10}H_{18}$ теоретически вычисляется 43,93. Инкрементъ молекулярной рефракціи равенъ, слѣдовательно, 0,612.

Углеводородъ оптически недѣятеленъ.

Указанныя константы были опредѣлены послѣ обработки углеводорода перманганатомъ, относительно котораго онъ постояненъ. Формула провѣрена и анализомъ.

Одновременно съ жидкимъ камфаномъ образуется при вышеуказанной реакціи и твердый камфанъ съ т. пл. около 140°, идентичный, по всему вѣроятію, съ извѣстнымъ уже кристаллическимъ камфаномъ.

15) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго — о пиненѣ предѣльнаго характера. При полученіи пиненіодгидрата нагрѣваніемъ пинена съ избыткомъ іодистоводородной кислоты до 100° всегда образуются іодсодержащіе продукты, которые при фракціонировкѣ пиненіодгидрата отгоняются I до 85° и II 85°—106° при 10 мм. давленія.

Если первый погонъ подвергнуть возстановленію дѣйствіемъ цинковой пыли, предварительно растворивши его въ избыткѣ уксусной кислоты, насыщенной іодистымъ водородомъ, то продуктомъ возстановленія является углеводородъ съ т. к. 169°—170° ($H = 746$ мм.). Онъ очень постояненъ къ перманганату: въ теченіе часовъ послѣдній не обезцвѣчивается. Брома не присоединяетъ, но немедленно вызываетъ реакцію замѣщенія. Сѣрно-азотная смѣсь дѣйствуетъ на него медленно съ образованіемъ нитропродукта пріятнаго запаха. Запахъ самого углеводорода весьма характерный, смолистый, не напоминающій запахъ пинена. Оптически недѣятеленъ. Его остальныя свойства нижеслѣдующія, а формула, провѣренная анализомъ, $C_{10}H_{16}$.

$d_{4°}^{22°} = 0,8314$; $n_{22°} = 1,4665$; молекулярная его рефракція — 45,36 — указываетъ на существованіе двухъ двойныхъ связей; теорія для $C_{10}H_{16}$ (F_2) = 45,24. Между тѣмъ мой углеводородъ, новый пиненъ, обладаетъ ясно выраженнымъ предѣльнымъ характеромъ. Отъ обыкновеннаго пинена онъ отличается рѣзко температурой кипѣнія, болѣе высокой, и значительно меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ. Лучепреломленіе его велико.

Въ данномъ пиненѣ я предполагаю трициклическое строеніе; ближайшее изслѣдованіе разъяснитъ природу этого интереснаго углеводорода въ связи съ его происхожденіемъ.

16) Отъ имени Н. Я. Демьянова — о дѣйствіи бромистоводородной кислоты на нитроизобутилгликоль $\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$.

При нагрѣваніи нитроизобутилгликоля съ бромистоводородной кислотой образуется продуктъ $C_8H_{13}Br_2NO_4$. Молекулярный вѣсъ по способу Рауля найденъ 350, вычисленъ для приведенной формулы 347.

Ромбическія пластинки иногда болѣе сантиметра. Не растворяется въ водѣ, мало въ эфирѣ, легко въ горячемъ спиртѣ; плавится при 115°—116° С.

Химическія свойства. Вещество нейтрально. Не содержитъ водныхъ остатковъ. Изъ двухъ атомовъ брома при нагрѣваніи съ водно-спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали выдѣляется только одинъ съ образованіемъ вещества $C_8H_{12}BrNO_4$, плавящагося при 78°. Пластинки изъ горячаго алкоголя. При возстановленіи натріемъ и алкоголемъ азотистая часть продукта превращается въ амино-изобутилгликоль $\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$, который былъ обнаруженъ переведеніемъ въ соли, при чемъ опредѣленъ хлоръ въ хлористоводородной соли и платина въ хлороплатинатѣ. Хлористоводородная соль плавится при 90°, а щавелевокислая съ разложеніемъ при 215°, какъ и соотвѣтствующія соли аминоизобутилгликоля. Образованіе послѣдняго соединенія изъ $C_8H_{13}Br_2NO_4$ показываетъ, что при его образованіи два остатка нитроизобутилгликоля соединяются кислороднымъ сродствомъ [1]).

17) Отъ имени Н. Я. Демьянова и М. Лушникова — объ углеводородѣ C_5H_8 и спиртѣ $C_5H_{10}O$, полученныхъ изъ тетраметилениламина $\begin{matrix} CH_2-CH-CH_2NH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ при дѣйствіи азотистой кислоты (продолженіе) [2]). Повторяя реакцію въ большемъ масштабѣ, удалось выдѣлить углеводородъ C_5H_8 въ свободномъ состояніи. Жидкость, кипящая при 43° С. при 727 мм. (термометръ Аншютца въ парахъ). Уд. вѣсъ $d_4^0 = 0{,}790$, $d_4^{18} = 0{,}773$, $[n]_D = 1{,}424$, молекулярная рефракція 22,4, вычисленная для C_5H_8 съ одной двойной связью 22,6.

Присутствіе одной двойной связи подтверждается и тѣмъ, что углеводородъ присоединяетъ только два атома брома, образуя бромюръ, анализъ котораго приведенъ ранѣе. Уд. вѣсъ бромюра $C_5H_8Br_2$ $d_0^0 = 1{,}894$ и $d_0^{17} = 1{,}869$, $[n]_D = 1{,}547$. Отсюда молек. рефракція 39,1, вычисленная 38,75.

При нагрѣваніи бромюра съ PbO и водою получается немного альдегида (доказанъ реакціями), но главнымъ образомъ гликоль кип. 228°—229°, твердый, кристаллическій, плавящійся при 48°.

---

[1]) Подробности въ статьѣ.

[2]) См. Ж. Р. Х. О., 33, 279.

При нагрѣваніи съ дымящейся бромистоводородной кислотой получается главнымъ образомъ бромюръ 135,5°—137° С.

Сѣрная кислота, разбавленная половиннымъ объемомъ воды растворяетъ углеводородъ. Если, нейтрализовавъ кислоту, подвергать продукты продолжительной отгонкѣ, то удается получить съ небольшимъ выходомъ спиртъ, кипящій 139° С. при 745 мм.

Принимая во вниманіе приведенныя выше свойства углеводорода, какъ физическія, такъ и химическія, слѣдуетъ, кажется, признать его за смѣсь

$$\begin{matrix} CH_2 - CH \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \quad и \quad \begin{matrix} CH_2 - C = CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$$

съ преобладаніемъ перваго и въ реакціи полученія его видѣть новый случай легко и при невысокой температурѣ протекающей изомеризаціи четырехчленнаго кольца въ пятичленное.

Къ подобному же заключенію приводитъ и изученіе спирта $C_5H_{10}O$, образующагося рядомъ съ углеводородомъ и примѣрно въ одинаковыхъ съ нимъ количествахъ.

Спиртъ кипитъ при 138° при 733 мм. или при 139° при 747 мм., уд. вѣсъ его $d_0^0 = 0,9556$, $d_0^{15} = 0,9442$, $[n]_D = 1,452$ при 20°. Уксусный эфиръ, жидкость съ плодовымъ запахомъ, кипитъ при 150°—151° при 736 уд. вѣса $d_0^0 = 0,9866$, $d_0^{15} = 0,9722$, $[n]_D = 1,43$ при 17° С., откуда находимъ молекулярную рефракцію 34,09, вычисленная 33,91.

При нагрѣваніи съ бромистоводородной кислотой спиртъ даетъ главнымъ образомъ бромюръ C_5H_9Br, кипящій при 136°—138° и немного содержащихъ болѣе брома продуктовъ.

При окисленіи спирта хромовымъ ангидридомъ и сѣрной кислотой получается въ небольшихъ сравнительно количествахъ алдегидъ, доказанный реакціями и переведеніемъ въ кислоту $C_5H_6O_2$, затѣмъ кислота, которая оказалась тетраметиленкарбоновой, и въ преобладающемъ количествѣ кетонъ C_5H_8O, оказавшійся

$$\begin{matrix} CH_2 - - - - CO \\ \qquad\qquad | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix}$$

, какъ по составу и т. плавл. оксима 57° С., такъ и по полученію изъ него окисленіемъ глутаровой соли съ т. пл. 95° С.

При дѣйствіи іода и фосфора спиртъ превращается въ іодюръ, изъ котораго по Виктору Мейеру было приготовлено нитросоединеніе. Это нитросоединеніе заключало въ себѣ первичное нитросоединеніе, но главнымъ образомъ состояло изъ вторичнаго, такъ какъ

при дѣйствіи азотистокаліевой соли и сѣрной кислоты давало псевдонитролъ: бѣлое кристаллическое вещество, плавящееся около 95° С. и растворяющееся въ эфирѣ съ темноголубымъ окрашиваніемъ.

Приведенные факты показываютъ, что и спиртъ ведетъ себя такъ, какъ если бы онъ представлялъ смѣсь преобладающаго количества

$$\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & CHOH \\ | & & | \\ CH_2 & — CH_2 — & CH_2 \end{matrix} \quad \text{съ} \quad \begin{matrix} CH_2 — & CH — CH_2OH \\ | & | \\ CH_2 — & CH_2 \end{matrix}$$

. Подробности будутъ въ статьѣ.

18) Отъ имени П. Петренко-Критченко и Ѳ. Стамоглу — о ненормальныхъ соляхъ пиридона и лутидона. Авторы получили сравнительно прочныя ненормальныя хлористоводородныя соли лутидона состава $(C_7H_9NO)_2$ HCl, нагрѣвая лутидонъ съ хлористоводороднымъ гидроксиламиномъ (1 мол.), или съ хлористымъ аммоніемъ ($^1/_2$ мол.), или же съ нормальной солью лутидона (1 мол.). Послѣднимъ способомъ были получены ненормальныя бромисто- и іодистоводородныя соли такого же состава. Т. п. хлорида 247°, бромида—250°, іодида—235°. Всѣ соли легко растворяются въ водѣ. Іодидъ при выпариваніи съ алкогольнымъ растворомъ іода даетъ поліодидъ состава $(C_7H_9NO)_2$ HJ.J_2. Темнобурые кристаллы, нерастворимые въ водѣ т. п. 165°. Точно также при нагрѣваніи одной частицы соотвѣтственныхъ нормальныхъ солей пиридона съ 1 мол. пиридона были получены ненормальныя хлористо-, бромисто- и іодистоводородныя соли пиридона, легко растворяющіяся въ спиртѣ и водѣ, кристаллизующіяся съ 1 мол. воды. Т. п. для хлорида около 110°, для бромида 112° и іодида 140°. Авторы полагаютъ, что свойства и составъ солей проще всего объясняетъ діаммоній-ная формула строенія, именно

$$CO\langle\begin{matrix} CH = CH \\ CH = CH \end{matrix}\rangle \overset{H}{\underset{H}{N}} — \overset{H}{\underset{Cl}{N}} \langle\begin{matrix} CH = CH \\ CH = CH \end{matrix}\rangle CO;$$

въ этой формулѣ одинъ аммонійный остатокъ играетъ роль щелочной группы, другой кислотной. Предприняты опыты для провѣрки этой гипотезы.

19) Отъ имени М. М. Тихвинскаго — о взаимодѣйствіи между цинкэтиломъ и хлористымъ фенилдіазоніемъ. Результатомъ реакціи между двумя названными тѣлами являются слѣдующія вещества, строеніе которыхъ уже вполнѣ выяснено: дифенилъ

$C_6H_5—C_6H_5$, диэтилбензидинъ $(C_6H_4NHC_2H_5)_2$, этилфенилгидразинъ $C_6H_5NC_2H_5—NH_2$, диэтилфенилгидразинъ $C_6H_5NC_2H_5—NHC_2H_5$ и нѣкоторыя другія вещества, строеніе которыхъ пока находится подъ сомнѣніемъ.

Образованіе этихъ тѣлъ можно объяснить, лишь допустивъ для хлористаго фенилдіазонія формулу:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\equiv N \\ \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad Cl \end{array},$$

слѣдующимъ образомъ.

Прежде всего, какъ результатъ дѣйствія цинкэтила, имѣетъ мѣсто замѣщеніе хлора этиломъ, т. е. образованіе невыдѣленнаго въ свободномъ видѣ этилфенилдіазонія:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\equiv N \\ \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad C_2H_5 \end{array},$$

который затѣмъ возстановляется либо присоединеніемъ водорода:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\equiv N \\ \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad C_2H_5 \end{array} + 2H = C_6H_5NC_2H_5—NH_2,$$

либо присоединеніемъ этана:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\equiv N \\ \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad C_2H_5 \end{array} + H.C_2H_5 = C_6H_5NC_2H_5—NHC_2H_5$$

Часть же этилфенилдіазонія реагируетъ иначе, именно двѣ молекулы его уплотняются, выдѣляя частицу свободнаго азота:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\equiv N \\ \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} N\equiv NC_6H_5 \\ \quad \diagup \\ C_2H_5 \end{array} = N_2 + \begin{array}{ll} C_6H_5N & — NC_6H_5 \\ \quad\quad | & \quad | \\ \quad C_2H_5 & \quad C_2H_5 \end{array}$$

При этомъ получается диэтилгидразобензолъ, который далѣе перегруппировывается въ бензидинъ:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5N & — NC_6H_5 \\ \quad | & \quad | \\ C_2H_5 & \quad C_2H_5 \end{array} \longrightarrow C_2H_5NHC_6H_4—C_6H_4NHC_2H_5$$

Подобная конденсація была уже раньше замѣчена Курціусомъ [1]), именно діазоянтарная кислота съ потерею молекулы азота перехо-

---

[1]) См. J. pr. Ch. 39, 53, 134.

дила въ азинянтарную кислоту, причемъ устанавливалась простая связь между азотами:

$$\left.\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!COOH \atop \begin{matrix} | \\ CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \\ | \end{matrix} \atop \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!COOH\right\} \rightarrow N_2 + \begin{matrix} N = C-COOH \\ | \quad\quad | \\ | \quad CH_2-COOH \\ | \\ | \quad CH_2-COOH \\ | \quad\quad | \\ N = C-COOH \end{matrix}$$

Такимъ образомъ дѣйствіе цинкэтила на хлористый фенилдіазоній даетъ возможность опредѣлить положеніе хлора въ молекулѣ послѣдняго. Такъ какъ изъ $C_6H_5N_2Cl$ и $Zn(C_2H_5)_2$ получены вещества, содержащія этилъ при азотѣ, связанномъ съ фениломъ, а именно:

$$C_6H_5NC_2H_5-NH_2 \quad и \quad \begin{matrix} C_6H_4NHC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4NHC_2H_5 \end{matrix},$$

то ясно, что хлоръ находится при первомъ азотѣ, откуда вытекаетъ и вышенаписанная формула:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \equiv N \\ | \\ Cl \end{matrix}$$

20) Отъ имени Л. А. Чугаева — примѣненіе органометаллическихъ соединеній магнія для аналитическихъ цѣлей. Благодаря многочисленнымъ работамъ послѣдняго времени органо-металлическія соединенія магнія, открытыя Гриньяромъ, сдѣлались могучимъ орудіемъ химическаго синтеза.

Въ настоящей замѣткѣ я хочу показать, что эти замѣчательныя вещества могутъ имѣть еще и другое примѣненіе, до извѣстной степени противоположное тому, на которое до настоящаго времени обращалось почти исключительное вниманіе.

Извѣстно, что вода разлагаетъ магнезіальныя соединенія типа RMgJ по уравненію:

$$RMgJ + H_2O = RH + MgJOH$$

Ближайшее изслѣдованіе показываетъ, что и другія гидроксильныя соединенія, какъ-то: алкоголи, фенолы, оксимы (не говоря о кислотахъ) даютъ начало аналогичнымъ превращеніемъ:

$$RMgJ + R_1OH = RH + R_1OMgJ$$

Это свойство магнійорганическихъ соединеній можно утилизировать въ двоякомъ отношеніи:

1. Въ качествѣ средства для діагноза гидроксильныхъ соединеній. Съ этою цѣлью вводятъ испытуемое (на содержаніе гидроксила) тѣло [1]), тщательно высушенное, въ реакцію съ метильнымъ производнымъ CH_3MgJ, взятымъ въ избыткѣ.

Реакцію можно вести въ аппаратѣ Кнопа.

Критеріемъ содержанія гидроксила служитъ въ данномъ случаѣ выдѣленіе метана.

Тѣла, не содержащія гидроксила, не выдѣляютъ газа (о своеобразномъ поведеніи таутомерныхъ веществъ будетъ сообщено въ другой разъ). Таковъ въ общихъ чертахъ принципъ качественнаго метода распознаванія гидроксильныхъ группъ, уже дававшій мнѣ на практикѣ въ нѣсколькихъ случаяхъ цѣнные результаты.

Удастся-ли ту же самую реакцію разработать и для количественнаго опредѣленія гидроксиловъ, должны показать предпринятыя въ этомъ направленіи изслѣдованія.

2. Только что указаннымъ свойствомъ магнійорганическихъ соединеній можно пользоваться еще и для другой цѣли, а именно для отдѣленія веществъ, содержащихъ гидроксилъ, отъ соединеній, лишенныхъ таковаго, въ особенности для отдѣленія алкоголей отъ углеводородовъ.

Смѣсь, подлежащая раздѣленію, прибавляется къ эфирному раствору CH_3MgJ, взятому въ небольшомъ избыткѣ. При этомъ выдѣляется метанъ, спиртъ ROH переходитъ въ нелетучее соединеніе вида ROMgJ, а углеводородъ остается свободнымъ и можетъ быть отогнанъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ послѣ удаленія эфира. Изъ остатка вода извлекаетъ алкоголь. Нерѣдко неполные алкоголяты ROMgJ кристалличны и мало растворимы въ эфирѣ (напр. для борнеола, изоборнеола, терпинеола и пр.). Тогда значительная часть ихъ извлекается отсасываніемъ выпавшаго осадка въ отсутствіи влаги. Я полагаю, что указанный пріемъ окажетъ цѣнныя услуги въ химіи терпеновъ. Изслѣдованіе продолжается. Подробности въ скоромъ времени будутъ опубликованы.

21) Отъ имени Черника — о результатахъ изслѣдованія двухъ рѣдкихъ минераловъ, найденныхъ авторомъ въ гранитѣ въ Батумской области. Составъ ихъ оказался слѣдующимъ:

---

[1]) Для опыта достаточно брать 0,1—0,2 грамма и даже меньше.

I.			I.			II.	
Ta_2O_5	26,88%	60,68%	MnO	слѣды.		Nb_2O_5	62,80%
Nb_2O_5	33,80%		CaO	0,94%		Ta_2O_5	19,72%
Y_2O_3	6,65%	10,37%	TiO_2	0,60%		FeO	11,16%
Er_2O_3	2,72%		WO_2	1,90%		MnO	2,85%
Ce_2O_3	3,82%	5,63%	SnO_2	слѣды.		WO_3	0,14%
La_2O_3	1,07%		MgO	слѣды.		SnO_2	0,60%
Di_2O_3	0,74%		K_2O		0,48%	ZrO_2	0,54%
ThO_2	4,23%		Na_2O			SiO_2	слѣды.
ZrO_2	2,17%		Al_2O_3	0,80%		Al_2O_3	слѣды.
U_2O_3	4,35%		BeO	0,25%			
FeO	7,36%		H_2O	0,22%			97,81%
				98,98%			

Разбирая подробно составъ какъ изслѣдованныхъ, такъ и сходныхъ съ ними минераловъ, авторъ приходитъ къ заключенію, что они представляютъ собой: первый — разновидность самарскита, а второй колумбита (ніобита).

Изъ химической лабораторіи Горнаго Института.

Составъ гремучаго газа изъ донецкихъ каменноугольныхъ копей [1]).

Н. С. Курнакова.

Первыя серьезныя выдѣленія гремучаго газа въ Донецкомъ бассейнѣ были наблюдаемы (начиная съ 1878 года) въ копяхъ гг. Рыковскихъ, Макѣевскихъ копяхъ наслѣдниковъ Иловайскаго (нынѣ Русско-Донецкаго общества), Новороссійскаго общества (Юза) и друг.

Въ 1888 году [2]) проф. Д. И. Менделѣевъ собралъ двѣ пробы газа, выдѣлявшагося изъ трещины въ каменномъ углѣ Макѣевскихъ копей (шахта Капитальная) и поручилъ С. А. Пржибытку произвести въ лабораторіи С.-Петербургскаго Университета химическое изслѣдованіе этихъ образцовъ. Въ числѣ составныхъ частей тогда были опредѣлены метанъ (20,5—13,5%), углекислота (2,7% и 3,2%)

---

[1]) Сообщено 19 іюня 1900 года международному конгрессу горнаго дѣла и металлургіи въ Парижѣ (*N. Kournakow*: Sur la composition du grisou des houillères du Donetz, Bulletin de Société de l'Industrie minerale [3] t. 15, *1901*).

[2]) Д. А. Стемпковскій, Южно-Русскій Горный листокъ *1881*, № 2.

и свободный водородъ въ количествѣ 5,8% и 7,5% [1]). Присутствіе послѣдняго тѣла является несомнѣнно результатомъ неточности въ вычисленіи аналитическихъ данныхъ. Благодаря любезности проф. С. А. Пржибытка, я имѣлъ возможность подвергнуть новому разсчету подлинныя числа, полученныя при анализѣ, которыя наглядно свидѣтельствуютъ о тщательности, съ которой была выполнена работа.

Для опредѣленія метана газъ, заключенный въ бутыль извѣстной емкости, вытѣснялся изъ нея прокипяченнымъ растворомъ поташа и ѣдкаго натра въ трубку для сожиганія (съ окисью мѣди), проходя предварительно черезъ ѣдкое кали и хлористый кальцій. Образовавшіяся при сожиганіи метана вода и углекислота улавливались обычнымъ при органическомъ анализѣ путемъ. Къ концу опыта черезъ трубку пропускали изъ газометра струю сухого и лишеннаго углекислоты воздуха.

1-я проба. 609,0 куб. см. газа (при 0° и 760 мм.) дали при сожиганіи 0,2464 гр. CO_2 и 0,1882 гр. H_2O, что отвѣчаетъ 0,0672 гр. C и 0,0209 гр. H.

2-я проба. 634,3 куб. см. газа (при 0° и 760 мм.) дали при сожиганіи 0,1706 гр. CO_2 и 0,1347 гр. H_2O, что соотвѣтствуетъ 0,0465 гр. C и 0,0149 гр. H.

Количества углерода и водорода, опредѣленныя опытомъ, находятся между собою почти точно въ томъ отношеніи, котораго требуетъ составъ метана:

	Найдено		Вычислено	Равность
	C	H	$H = C/_3$	
1-я проба.	0,0672 гр.	0,0209 гр.	0,0224 гр.	— 0,0015 гр.
2-я »	0,0465 »	0,0149 »	0,0155 »	— 0,0006 »

Такимъ образомъ, въ газѣ не только не оказывается свободнаго водорода, но, наоборотъ, является небольшой избытокъ углерода, но разница между опытомъ и вычисленіемъ не выходитъ изъ предѣловъ обыкновенныхъ ошибокъ органическаго анализа. Въ окончательномъ результатѣ, по моему разсчету, анализъ пробъ Макѣевскаго газа, собраннаго Д. И. Менделѣевымъ, выражается слѣдующими числами (въ % по объему):

	1 проба	2 проба
CH_4	20,8%	13,6%
CO_2	3,2	2,7
O + N	76,5	83,2

Въ 1890 г. Н. Д. Коцовскій [2]), при поѣздкѣ въ Донецкій бассейнъ для изученія вентиляціи каменноугольныхъ копей, собралъ

[1]) Ж. Р. Х. О. 20, 536 *(1888)*. По частному сообщенію горнаго инженера г. Рошковскаго, пробы были взяты приблизительно на глубинѣ 50 саженъ въ коренной продольной, изъ рожка, вставленнаго въ уголь.

[2]) Н. Д. Коцовскій. Горнозаводскій листокъ за *1893* г., стр. 1508, 1520.

значительное количество пробъ воздуха и газовъ, которыя затѣмъ были доставлены въ лабораторію Горнаго Института. Изслѣдованіе ихъ Горный Департаментъ поручилъ мнѣ и ассигновалъ суммы для необходимыхъ приборовъ [1]).

Для собиранія газовыхъ пробъ примѣнялись стеклянныя трубки, емкостью около 150 куб. см., закрытыя съ обоихъ концовъ посредствомъ каучуковыхъ трубокъ и стеклянныхъ палочекъ. Для устраненія диффузіи газовъ черезъ каучукъ концы трубокъ покрывались сплошнымъ слоемъ менделѣевской замазки. На опытѣ пришлось убѣдиться, что въ такомъ видѣ трубки могли сохраняться долгое время безъ особыхъ измѣненій въ составѣ заключеннаго въ нихъ газа.

Кромѣ вентиляціонныхъ пробъ воздуха изъ различныхъ выработокъ мнѣ были доставлены также два образца гремучаго газа. Одна изъ трубокъ содержала газъ, выдѣлявшійся изъ трещины въ каменномъ углѣ Макѣевской копи, на глубинѣ 60 саж. отъ поверхности и въ 400 саж. отъ шахты Капитальной, т. е. на глубинѣ на 10 саж. большей, чѣмъ та, которой отвѣчаетъ анализъ газа, приведенный выше. Проба была взята изъ рожка, вставленнаго въ уголь.

Въ второй трубкѣ находился гремучій газъ изъ копей г. Рыковскаго, взятый на глубинѣ 60 саж. отъ поверхности изъ рожка, вставленнаго въ трещину въ песчаникѣ, составляющемъ почву извѣстнаго смоляниновскаго пласта, въ 28—30 саженяхъ отъ шахты № 10. Впослѣдствіе, послѣ взрыва въ 1891 г. въ копяхъ гг. Рыковскихъ, горнымъ инженеромъ Ф. Я. Абрамовымъ мнѣ была доставлена оттуда вторая проба газа.

Анализъ произведенъ въ аппаратѣ Дойера съ регуляторомъ, позволявшимъ дѣлать измѣренія объемовъ, независимо отъ измѣреній температуры и давленія окружающей среды. Для производства взрывовъ мною примѣнялись весьма удобныя въ работѣ пипетки Сале-Бунге съ краномъ [2]). Послѣ наполненія шара пипетки смѣсью изслѣдуемаго газа съ воздухомъ, верхній кранъ пипетки запирался и пониженіемъ давящаго ртутнаго сосуда производилось разряженіе внутри аппарата. Затѣмъ совершался взрывъ посредствомъ искры отъ индукціонной катушки. При уменьшенномъ давленіи явленіе воспламененія происходитъ спокойно и совершенно безопасно. Всѣ

[1]) Н. С. Курнаковъ, Извѣстія Императорскаго Минералогическаго Общества 30 (2 серія), стр. 441; Ж. Р. Х. О. 25, 53. (*1893*).

[2]) Н. А. Бунге. Анализъ газовъ по способу Бунзена-Дойера. Университетскія Извѣстія—Кіевъ, *1894*.

измѣренія произведены въ калиброванныхъ предварительно ртутью трубкахъ и исправлены на высоту ртутнаго мениска.

Для примѣра я приведу непосредственныя числа двухъ анализовъ:

	Макѣевскія Копи шахта Капитальная.	Копи гг. Рыковскихъ. Шахта № 10.
Взято газа	106,26 об.	141,13 об.
Объемъ послѣ поглощенія CO_2	105,24 »	140,71 »
Содержаніе CO_2	1,01 об. = 0,95%	0,42 об. = 0,29%
Объемъ послѣ поглощенія кислорода пирагалловой к.	101,56 »	129,28 об.
Содержаніе кислорода	3,68 об. = 3,46%	11,43 об. = 8,09%
Взято изъ газоваго остатка послѣ поглощенія кислорода	12,27 »	21,23 об.
Прибавлено воздуха	152,50 »	139,87 »
Сумма объемовъ газа и воздуха	164,77 »	161,10 »
Объемъ послѣ взрыва	148,12 »	136,70 »
» » поглощенія CO_2	139,77 »	124,61 »
Сокращеніе объема послѣ взрыва (V_2)	16,65 »	24,87 »
Объемъ углекислоты, образовавш. при взрывѣ (V_1)	8,35 »	12,09 »
Отношеніе $n = \frac{V_1}{V_2}$	0,5015 »	0,486 »
Содержаніе CH_4	65,05% »	52,17% »

Наблюдаемыя уклоненія отношенія $n = \left[\frac{V_1}{V_2}\right]$ отъ теоретической величины = 0,5, отвѣчающей чистому метану, не выходятъ изъ предѣловъ возможныхъ погрѣшностей и колеблются въ разныя стороны. Такъ, напримѣръ, въ Макѣевскомъ газѣ пришлось бы вычислить $\frac{0,0015}{2,003}$ = 0,5% этана (по объему), а въ газѣ изъ копей гг. Рыковскихъ $\frac{0,014}{0,005}$ = 2,8% свободнаго водорода [1]), что находится въ полномъ согласіи съ приведенными выше разсчетами данныхъ, полученныхъ по методу вѣсового анализа.

Въ среднемъ выводѣ изъ результатовъ нѣсколькихъ анализовъ составъ изслѣдованныхъ мною трехъ образцовъ выражается слѣдующими числами:

---

[1]) См. Н. С. Курнаковъ: Способы химическаго изслѣдованія гремучаго газа каменноугольныхъ копей. С.-Петербургъ, *1902* г.

Увеличеніе отношенія $n = \frac{V_1}{V_2}$ противъ теоретической величины = 0,5 на 0,003 отвѣчаетъ содержанію въ испытуемой смѣси 1% этана (по объему); уменьшеніе величины *n* на 0,005 соотвѣтствуетъ 1% свободнаго водорода въ анализируемомъ газѣ.

Мѣстонахожденіе гремучаго газа	Проценты по объему CO_2	CH_4	O	N
Макѣевскія копи, шахта Капитальная. Горизонтъ 60 саж.	1,04%	64,91%	3,60%	30,45%
Копи гг. Рыковскихъ. Шахта № 10, газъ изъ рожка; доставленъ Н.Д. Коцовскимъ.	0,29	51,96	8,09	39,66
Гремучій газъ тѣхъ-же копей. Доставленъ послѣ взрыва въ 1891 году горнымъ инженеромъ Ф. Я. Абрамовымъ	0,57	61,08	3,81	34,5

Какъ видно, анализированныя пробы довольно сходны между собою по составу. Если принять во вниманіе, что кислородъ и часть азота происходятъ отъ воздуха, примѣшавшагося при собираніи образцовъ, то главнѣйшими составными частями донецкаго гремучаго газа слѣдуетъ считать: метанъ и азотъ съ небольшою примѣсью углекислоты. Тѣ же вещества характеризуютъ газовыя выдѣленія изъ типическихъ каменныхъ углей Западной Европы.

Съ пониженіемъ горизонта выработокъ содержаніе метана въ гремучемъ газѣ увеличивается. Такъ, для Макѣевскихъ копей пробы, взятыя Д. И. Менделѣевымъ въ 1888 году, съ глубины 50 саженъ, заключали 13,6%—20,8% CH_4; упомянутый выше образецъ 1890 г. съ горизонта 60 саж. имѣлъ 65,09% CH_4, а въ 1894 г. въ выработкахъ шахты «Сергѣй» мною былъ извлеченъ изъ буровыхъ скважинъ въ углѣ гремучій газъ, въ которомъ количество CH_4, опредѣленное бюреткой Ле-Шателье по методу воспламеняемости, равнялось 95%.

Въ 1898 г. комиссіей по изслѣдованію вентиляціи въ копяхъ Донецкаго бассейна была взята проба гремучаго газа изъ скважины въ основномъ сѣверовосточномъ штрекѣ шахты «Иванъ» тѣхъ же Макѣевскихъ копей (нынѣ Русско-Донецкаго Общества) съ глубины болѣе 200 метровъ. Изслѣдованіе этого газа было произведо мною совмѣстно съ Н. Ф. Борхертомъ, въ аппаратѣ Кокильона - Шондорфа, устоенномъ по типу, выработанному въ лабораторіи Бохумской испытательной станціи. Этотъ приборъ снабженъ очень чувствительнымъ регуляторомъ температуры и даетъ весьма точные результаты. При анализѣ получены слѣдующія числа:

1. Опредѣленіе углекислоты. 484,75 об. газа дали послѣ обработки ѣдкимъ кали сокращеніе = 0,75 объема (CO_2—0,15%).

2. Опредѣленіе метана. 14,75 об. газоваго остатка отъ предыдущаго анализа разбавлены въ гризуметрѣ воздухомъ, лишеннымъ углекислоты, до общаго объема = 492,25. Сокращеніе V_2

послѣ сожиганія = 28,25 объемовъ; количество образовавшейся углекислоты V_1 = 14,25 объемовъ.

Отношеніе $n = V_1/V_2 = 0{,}504$.

Изъ этихъ данныхъ вычисляется слѣдующій составъ гремучаго газа шахты «Иванъ» (августъ 1898 г.):

CO_2 — 0,15% по объему.
CH_4 — 96,48 »
O+H — 3,37 (по разности)

При анализахъ другихъ пробъ газа, добытаго изъ шпуровъ въ углѣ, обнаружено содержаніе метана до 98,2%—99,9%.

Приведенные результаты изслѣдованій, произведенныхъ по тремъ совершенно различнымъ методамъ надъ пробами, взятыми черезъ значительные промежутки времени и съ различныхъ глубинъ, показываютъ несомнѣнно, что горючая составная часть гремучаго газа донецкихъ каменноугольныхъ копей представляется чистымъ метаномъ (CH_4). Возможное содержаніе водорода и тяжелыхъ углеводородовъ настолько незначительно, что находится въ предѣлахъ погрѣшностей анализа.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

322. О скрытой теплотѣ испаренія ртути.

Вл. Я. Курбатова.

Опредѣленіе скрытой теплоты испаренія ртути было интересно во многихъ отношеніяхъ. Ртуть—одно изъ основныхъ веществъ въ практикѣ измѣреній, какъ вода или платина, и потому желательно возможно лучше и полнѣе изучить ея свойства. Ртуть—единственный жидкій металлъ и главное летучій при сравнительно низкой температурѣ. Такъ какъ, зная скрытую теплоту испаренія ртути, можно вычислить константу Трутона, то было очень интересно узнать, ассоціирована ли жидкая ртуть, и рѣшить вопросъ, существуютъ ли комплексы частицъ въ средѣ съ металлической проводимостью? Это съ одной стороны; съ другой мы привыкли представлять частицы ртути весьма простыми по составу. Къ такому заключенію привели опыты Кундта надъ парами ртути [1]), кристаллизація

[1]) Pogg. Ann. 127, 497, 135, 337.

ртути безъ предварительнаго застыванія, форма кривой кипѣнія и сравнительно простыя (почти линейныя) формулы температурныхъ функцій. Тѣмъ болѣе это интересно, что соединенія ртути легко образуютъ комплексныя соли и сами часто полиморфны (HgO желтая и красная). Сравнительно недавно Грунмаху удалось измѣрить капиллярную постоянную ртути. Изъ этой величины Вл. А. Кистяковскій по упрощенному имъ методу Рамзая вычислилъ молекулярный вѣсъ жидкой ртути [1]) и получилъ 177, т. е. жидкая ртуть не ассоціирована. Въ выводѣ Кистяковскаго только одно допущеніе, хотя и весьма вѣроятное, именно критическая температура ртути вычислена изъ сравненія кривыхъ кипѣнія ртути и фторбензола.

Несмотря на столько интересныхъ вопросовъ, связанныхъ съ изслѣдуемой величиной, попытокъ опредѣлить ее не было сдѣлано съ 1846 года, когда Персонъ измѣрилъ ее по методу испаренія въ сфероидальномъ состояніи. Сообщеніе его въ Comptes Rendus [2]) очень кратко. Судя по нему, онъ пользовался «a priori» принятой формулой. Онъ получилъ для ртути $\rho = 62$ кал. Однако способъ его далеко нельзя считать надежнымъ, такъ какъ для сѣры онъ получилъ $\rho = 362$ кал. вмѣсто 48 кал. Послѣднюю величину легко высчитать по формулѣ Клаузіуса-Клапейрона, принявъ молекулярный вѣсъ насыщеннаго пара при температурѣ кипѣнія S_8 и взявъ [3]) $\frac{dp}{dt}$ изъ данныхъ Реньо или Рамзая [4]). Разница 600%.

Для опредѣленія искомой величины я рѣшилъ употребить методъ смѣшенія, какъ единственный, дающій надежные результаты.

При практическомъ осуществленіи прежде всего возникъ вопросъ о перегонномъ аппаратѣ. Стеклянные сосуды было невозможно употреблять и я выбралъ небольшія фарфоровыя реторты (вм. 60—90 гр.). Но изъ нихъ невозможно было гнать прямо въ пріемникъ, такъ какъ ртуть въ рогѣ реторты уже сгущалась бы и въ видѣ капель падала въ пріемникъ. Поэтому къ ретортѣ нужно было прикрѣпить стеклянный аппаратъ, пропускавшій только пары. Онъ изображенъ на рис. 1. Пары изъ трубки (*a*) шириною 6 мм. поступаютъ въ камеру (*b*) шириною 15 мм. и оттуда по трубочкѣ (*c*) шириною 3 мм. въ пріемникъ. Какъ прикрѣпить стекло къ фарфору? Оказалось, что гипсъ употреблять невозможно, потому что при

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 87.
[2]) C. R. 17, 498, *1843* и 23, 524, *1846*.
[3]) Biltz. Berl. Ber. *1901*, 34, 2490 и Oddo e Serra, Gaz. Chim. It. 31 222.
[4]) Реньо M. A. S. 26, 530.
Рамзай и Юнгъ. Philos. Mag. [5], 20, 524; 21, 41.

350° онъ легко диссоціируетъ. Въ одномъ предварительномъ опытѣ отъ гипсовой пробки, соединявшей перегонный аппаратъ съ пріемникомъ, перегналось въ послѣдній около 0,3 гр. воды и тѣмъ не менѣе величина мало отличалась отъ истинной. Это потому, что шейка пріемника, въ которой была пробка, находилась въ водѣ и все тепло, что потеряла ртуть на разложеніе гипса, было отдано сгустившейся водой въ калориметръ. Однако такіе опыты нельзя было считать достаточно чистыми. Я воспользовался весьма малой скрытой теплотой испаренія ртути и поступилъ такъ. Трубка (*a*), входившая въ рогъ реторты, была обмотана азбестовой бумагой такъ, что, расширившись отъ нагрѣванія, почти плотно запирала отверстіе и кромѣ того мѣсто соединенія было тщательно замотано азбестовымъ шнуромъ. Пары ртути, если бы и прошли между слоями азбестовой бумаги, попавъ на холодные слои шнура, тотчасъ бы сгустились въ жидкость. Сверхъ шнура аппаратъ былъ обложенъ

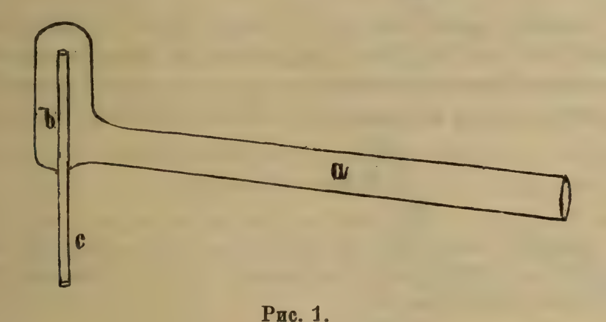


Рис. 1.

мягкой азбестовой ватой, обмотанъ шнуромъ, азбестовой бумагой и фольгой для уменьшенія лучеиспусканія. При перегонкѣ ртути въ теченіе 15 мин. температура наружныхъ слоевъ едва поднималась до 70°—90°. Послѣ вливанія ртути въ тубусъ вставлялась фарфоровая пробка и тубусъ многократно заворачивался шнуромъ. На тонкую трубочку (*b*) надѣвался посредствомъ свитка азбестовой бумаги стеклянный шлифъ для соединенія съ пріемникомъ, описаннымъ въ предыдущей работѣ [1]) автора. Гонка была очень быстрая: отъ 200 до 140 гр. въ 15—10 мин. Понятно, что пары при такой скорости прохожденія не могли сколько-нибудь охладиться въ тоненькой трубочкѣ. Тотчасъ по окончаніи гонки можно было снять перегонный аппаратъ.

Калориметръ—латунный, 3,5 кило вмѣстимости, съ винтовой мѣ-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 255.

шалкой, приводимой въ дѣйствіе воздушнымъ двигателемъ. Термометръ Бодэна калориметрическій. Отсчеты въ трубу. Поправка на лучеиспусканіе Реньо Пфаундлера. Такъ какъ калориметръ нагрѣвался лучеиспусканіемъ перегоннаго аппарата, то была измѣрена четырьмя опытами величина поправки для разнаго времени и разной установки аппаратовъ и вводилась въ вычисленіе каждаго опыта. Подъемъ температуры всего около 3°, поправка на нагрѣваніе отъ аппарата до 0,09°. Возможная ошибка въ поправкѣ не болѣе 0,01° или 0,3°/₀ всего подъема.

№ 156. Водяное число 3750 гр. Перегнано ртути 194,15 гр. въ 14 мин. Повышеніе температуры 21,8528°—17,5495°=4,3033°. Исправлено на лучеиспусканіе прибора 4,2093°.

Давленіе 760 мм. Темп. 358,1°.

$$\int_{21,6}^{358,1} cdt + \rho = 80,5 \text{ кал.}$$

№ 150. Водяное число 3694 гр. Перегнано ртути 170,68 гр. въ 14 мин. $T-t°$=21,5527°—17,7941°=3,7586°. Исправлено на лучеиспусканіе 3,7313° въ этомъ случаѣ перегонный аппаратъ былъ лучше закутанъ и находился дальше отъ калориметра, потому и поправка меньше. Давленіе 765,4 мм. Темп. 358,6°.

$$\int_{21,3}^{358,6} cdt + \rho = 80,8 \text{ кал.}$$

№ 149. Водяное число 3711 гр. Перегнано ртути 135,4 гр. въ 13 мин. $T-t°$=21,2982°—18,2832°=3,015°. Исправлено на лучеиспусканіе 2,9290°. Давленіе 764,7 мм. Температура 358,5°.

$$\int_{21}^{358,5} cdt + \rho = 80,1 \text{ кал.}$$

№ 148. Водяное число 3756 гр. Перегнано ртути 155,77 гр. въ 13 мин. $T-t°$=21,7055°—18,303°=3,4025°. Исправлено на лучеиспусканіе 3,3185°. Давленіе 759 мм. Температура 358°.

$$\int_{21,4}^{358} cdt + \rho = 80,0 \text{ кал.}$$

Такимъ образомъ полная скрытая теплота испаренія была опредѣлена, оставалось опредѣлить полную теплоемкость отъ температуры кипѣнія до комнатной. Эта величина была хорошо изслѣдована Винкельманомъ [1]), Мильталеромъ [2]) и Наккари [3]) отъ 0° до

[1]) Pogg. Ann. 159, 163.
[2]) W. A. 36, 897.
[3]) Mem. d. Acad. di Torino. 23, 594.

250°. Однако полагаться на кривую теплоемкостей и экстраполировать теплоемкость до 360° было рискованно и потому я опредѣлилъ эту величину. Я опять-таки воспользовался методомъ смѣшенія. Въ качествѣ нагрѣвателя я употреблялъ фарфоровую реторгу вмѣстимостью 960 гр., въ ней кипѣла ртуть, въ тубусъ реторты была вставлена пробирка и замотана вмѣстѣ съ тубусомъ азбестовымъ шнуромъ. Въ эту пробирку плотно входили стеклянныя же пробирки, въ которыя наливалась ртуть. Всѣ послѣднія пробирки были одной длины и сдѣланы изъ одного куска трубки. Ходъ опыта былъ слѣдующій. Въ пробирку я наливалъ 70—100 гр. ртути и засаживалъ провѣренный въ парахъ ртути термометръ съ азотомъ сверху ртути. Регулируя горѣлки и обмотавъ азбестомъ реторту, можно было легко достигнуть постоянной температуры. Когда ходъ термометра былъ 1° въ теченіе пяти минутъ, я вынималъ термометръ и прогрѣвъ еще 3 минуты, быстро переносилъ пробирку въ калориметръ. Коснувшись воды, пробирка тотчасъ лопалась, ртуть съ остаткомъ стекла падала на дно калориметра. Калориметръ былъ латунный вмѣстимостью 850 гр. Дно его и серебряная винтовая мѣшалка были покрыты тончайшимъ слоемъ бумажнаго лака, чтобы избѣжать амальгамаціи. А шарикъ термометра былъ закрытъ платиновымъ щиткомъ, чтобы защитить его отъ осколковъ. Подъемъ температуры происходилъ и отъ ртути и стекла пробирки. Поправка на нагрѣваніе отъ стекла вводилась по тому же методу, который описанъ въ предыдущей работѣ автора и который дѣлаетъ ненужной поправку на лучеиспусканіе во время переноса.

Опыты опредѣленія нагрѣванія отъ одной пробирки.

Во всѣхъ опытахъ принята лишь та часть пробирки, которая попадала въ воду калориметра. Для этого пробирка взвѣшивалась до опыта, а послѣ отрѣзалась часть, бывшая внѣ воды. Вычтя вѣсъ бывшей внѣ воды части, получался вѣсъ опущенной. Такъ какъ пробирки были совершенно одинаковы по формѣ и почти одинаковы по вѣсу, то точность была совершенно достаточна.

№ 155. Пустая пробирка вѣситъ 18,8 гр., погружено въ воду 13 гр. Водяное число 877 гр. Разность температуры ртути и калориметра 334,5°—18,2°=316,3°. Подъемъ температуры $T-t^{\circ}=0,7167$; $c=0,152$.

№ 153. Погруженная часть пробирки 12,44 гр. Водяное число 880 гр. $T-t^{\circ}=0,7125^{\circ}$. Разность температуръ 341°—18,1°; $c=0,156$.

Въ условіяхъ опыта № 155 $T-t^{\circ}$ будетъ 0,7152 и среднее для 13 гр. стекла и разность температуръ 316,3° 0,7160.

Для теплоемкости стекла получено число, значительно меньшее чиселъ другихъ наблюдателей. Мы имѣемъ въ среднемъ 0,154, а Дюлонгъ и Пти [1]) 0,190 между 0° и 300° и Г. Мейеръ [2]) 0,161 отъ 10° до 50°.

Это объясняется отчасти возможнымъ пониженіемъ теплоемкости при высшихъ температурахъ, отчасти тѣмъ, что не вся пробирка была погружена въ реторту и одинаково прогрѣта.

Опыты со ртутью.

№ 151. Ртути 92,74 гр. Стекла 10,7 гр. Водяное число 879 гр. Разность температуръ 337°—19,3°=317,7°. $T-t^{\circ}=1{,}8344^{\circ}$. Исправлено на нагрѣваніе отъ стекла 1,2343°.

$$\int_{19}^{337} cdt = 11{,}97 \text{ и } c_{19}^{337} = 0{,}03765.$$

№ 152. Ртути 100,75 гр. Стекла 9,4 гр. Водяное число 880 гр. Разность температуръ 333°—19,2°=314°. $T-t^{\circ}=1{,}8508^{\circ}$. Исправлено на нагрѣваніе отъ стекла 1,3381°.

$$\int_{19}^{333} cdt = 11{,}68 \text{ кал. и } c_{19}^{133} = 0{,}03720.$$

№ 154. Ртути 74,1 гр. Стекла 10,3 гр. Водяное число 875 гр. Разность температуръ 334°—19,1°=314,9° $T-t^{\circ}=1{,}5496$. Отъ одной группы 0,9862°.

$$\int_{19}^{334} cdt = 11{,}65 \text{ кал. и } c_{19}^{334} = 0{,}03709.$$

Такимъ образомъ, средняя теплоемкость отъ 335° до 20° **0,03731**, при чемъ наибольшее отклоненіе 1% отъ средняго и вѣроятная ошибка также меньше одного процента.

Сравнительно малая точность объясняется какъ высокой температурой, при которой, понятно, всѣ потери очень велики, такъ и опасностью опыта.

Интересно, что истинная теплоемкость ртути, какъ показали вышеупомянутые изслѣдователи, уменьшается съ повышеніемъ температуры отъ 0,03337 при 0° до 0,03235 при 250°; мы видимъ, что она снова увеличивается приближаясь къ температурѣ кипѣнія.

Имѣя эти данныя легко вычислить искомую величину.

Изъ опыта № 156 мы имѣли:

$$\int_{21,5}^{358} cdt + \rho = 80{,}5 \text{ кал.} \qquad \int_{21,5}^{358} cdt = 12{,}6 \text{ кал.}$$

$$\rho = 67{,}9 \text{ кал.}$$

---

[1]) Ann. de Chim. (2) 7, 113. *1818*.

[2]) Wied. Ann. **34**, 596, *1888*.

Изъ опыта № 150.

$$\int_{21}^{359} cdt + \rho = 80,8 \text{ кал.}$$

$$\rho = 68,2 \text{ кал.}$$

Изъ опыта № 149.

$$\int_{21}^{358,5} cdt + \rho = 80,1 \text{ кал.}$$

$$\rho = 67,5 \text{ кал.}$$

Изъ опыта № 148.

$$\int_{21,4}^{358} cdt + \rho = 80,0 \text{ кал.}$$

$$\rho = 67,4 \text{ кал.}$$

Итакъ, въ среднемъ изъ четырехъ опредѣленій мы имѣемъ $\rho = 67,8$ съ наибольшимъ отклоненіемъ меньше 1%.

Константа Трутона равна

$$K_T = \frac{67,8 \times 200}{358 + 273} = 21,5$$

и показываетъ, что жидкая ртуть неассоціирована при температурѣ кипѣнія.

Такъ какъ кривая температуръ кипѣнія ртути хорошо извѣстна изъ наблюденій Реньо [1]), Карнелли [2]) и Рамзая [3]), то можно вычислить плотность насыщенныхъ паровъ ртути при температурѣ кипѣнія по формулѣ Клаузіуса-Клапейрона. Принявъ величину

$$\frac{dp}{dt} = \frac{785,10 - 719,772}{(360^\circ - 335^\circ)\ 760} = 0,017194 \text{ (Рамзай)},$$

мы получимъ плотность по водороду насыщеннаго пара равную 100,3. Величина, близкая къ теоретической. Это обстоятельство хорошо согласуется съ предполагаемой высокой критической температурой ртути.

Итакъ, скрытая теплота испаренія ртути $= 67,8$ кал., константа Трутона 21,5, жидкая ртуть при температурѣ кипѣнія неассоціирована, насыщенные пары имѣютъ почти теоретическую плотность при температурѣ кипѣнія и наконецъ теплоемкость ртути, убывающая до 250°, снова возрастаетъ по мѣрѣ приближенія къ температурѣ кипѣнія и $c_{20}^{340} = 0,0373$.

20 сентября 1902 года.

---

[1]) M. A. S. 21, 502, 26, 520.

[2]) Carnelley, Melting and Boiling point Tables.

[3]) J. chem. soc. 49, 37.

Изъ химической лабораторіи технологическаго Института Императора Николая I.

О составѣ бѣлильной извести.

В. Тизенгольта.

(Статья первая).

Въ статьѣ «о дѣйствіи хлорноватистой кислоты на хлористые металлы» [1]) я высказалъ предположеніе, что бѣлильная известь представляетъ собою комбинаціи веществъ, находящихся между собою въ равновѣсіи по уравненію

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Основаніемъ для этого предположенія послужила замѣченная мною реакція хлорноватистой кислоты съ хлористыми металлами, напр., съ хлористымъ натріемъ:

$$NaCl + HClO = NaOH + Cl_2$$

Эта реакція является обратною реакціею дѣйствія хлора на щелочи:

$$NaOH + Cl_2 = NaCl + HClO$$

или, какъ ее обыкновенно пишутъ:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$$

Если признать, что реакція между хлоромъ и щелочами обратима, т. е. выражается уравненіемъ

$$2NaOH + Cl_2 \rightleftarrows NaCl + NaOCl + H_2O,$$

и перенести то же представленіе на взаимодѣйствіе хлора и извести, получается возможность объясненія такихъ реакцій бѣлильной извести, которыя долгое время заставляли приписывать ей составъ и свойства, отличныя отъ состава бѣлильныхъ щелочей. Сюда относится, напр., трудность полученія бѣлильной извести, вполнѣ насыщенной хлоромъ, вытѣсненіе всего хлора углекислотой и др.

Въ настоящее время мнѣ удалось подтвердить предположенный мною составъ бѣлильной извести нѣсколькими опытами; но прежде

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1900*. 756.

чѣмъ перейти къ ихъ описанію, я хочу остановиться на составѣ хлорныхъ щелочей, при чемъ буду пользоваться, главнымъ образомъ, данными Фёрстера и Іорра [1]), подробно изучившихъ этотъ вопросъ.

На основаніи гидролиза хлора въ водномъ растворѣ, доказаннаго А. А. Яковкинымъ [2]):

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO,$$

реакція образованія бѣлильныхъ щелочей сводится къ нейтрализованію щелочи одновременно соляной и хлорноватистой кислотами; соляная кислота нейтрализуется сполна, хлорноватистая только отчасти, такъ какъ соли ея въ водномъ растворѣ разложены гидролитически. Такимъ образомъ, получаемый растворъ содержитъ хлористый натрій, хлорноватистонатріевую соль и нѣкоторое количество свободной хлорноватистой кислоты, которая, въ свою очередь, можетъ вступать въ реакцію съ хлористымъ натріемъ, съ обратнымъ образованіемъ свободнаго хлора. Предѣльные случаи могутъ быть поэтому выражены уравненіями

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

при избыткѣ ѣдкаго натра, и

$$NaOH + Cl_2 = NaCl + HClO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

при избыткѣ хлора. При реакціи по первому уравненію въ растворѣ будетъ содержаться избытокъ ѣдкаго натра и въ незначительномъ количествѣ свободная хлорноватистая кислота, во второмъ случаѣ жидкость можетъ содержать и свободный хлоръ.

Количество хлора, поглощаемаго растворомъ ѣдкаго натра, зависитъ отъ крѣпости послѣдняго и отъ температуры; предѣлъ поглощенія обусловливается содержаніемъ въ жидкости образовавшагося при реакціи хлористаго натрія, дающаго обратную реакцію съ хлорноватистой кислотой. Такое представленіе можно по крайней мѣрѣ вывести изъ имѣющихся въ литературѣ данныхъ и изъ моихъ опытовъ. По Фёрстеру и Іорре [3]) растворы чистой хлорноватистой кислоты сравнительно прочны, точно также прочны щелочные ея растворы съ достаточнымъ количествомъ щелочи [4]). Очень слабые растворы

[1]) Journ. f. pract. Chem. [2] 59, 85; 63, 141.

[2]) Ж. Р. Х. О. *1900*, 673.

[3]) Journ. f. pract. Chem. 59 [2], 85.

[4]) Растворы хлорноватистой кислоты, не вполнѣ усредненные ѣдкимъ натромъ, легко разлагаются съ образованіемъ солей хлорноватой кислоты, — но здѣсь уже имѣютъ мѣсто другія реакціи, затронутыя Фёрстеромъ и др., которыхъ я не буду касаться, чтобы не усложнять вопроса.

ѣдкаго натра можно довести пропусканіемъ хлора до состоянія, выражаемаго уравненіемъ (2); по мѣрѣ увеличенія концентраціи количество хлора, поглощаемаго растворомъ, становится меньше, и наконецъ 30 $^0/_0$-ный растворъ ѣдкаго натра, по Фёрстеру и Іорре, начинаетъ разлагаться, коль скоро поглощеніе хлора переходитъ за содержаніе его, выражаемое уравненіемъ (1); такъ какъ крѣпкіе растворы бѣлильныхъ щелочей заключаютъ въ себѣ значительныя количества поваренной соли, на ряду со свободной хлорноватистой кислотой, то и непрочность ихъ легче всего объясняется обратнымъ дѣйствіемъ хлористаго натрія на хлорноватистую кислоту.

Предположеніе объ обратимости реакціи между хлоромъ и щелочами вызвало возраженія со стороны Ферстера [1]), настаивающаго на томъ, что при смѣшеніи растворовъ хлористаго натрія и хлорноватистой кислоты выдѣленіе хлора идетъ параллельно съ образованіемъ хлорноватой кислоты, приблизительно по уравненію:

$$NaCl + 6HClO = NaClO_3 + 3H_2O + 3Cl_2,$$

появленія же щелочи въ этомъ случаѣ, на которомъ я основывалъ свои заключенія, онъ объясняетъ случайными побочными реакціями, въ родѣ разъѣданія стекла и т. п. Возраженіе его легко можетъ быть опровергнуто слѣдующими опытами.

Если выдѣленіе хлора находится въ зависимости отъ образованія хлорноватой кислоты, то содержаніе бѣлящаго хлора, какъ свободнаго, такъ и въ видѣ хлорноватистой кислоты, должно подъ вліяніемъ поваренной соли уменьшаться, съ образованіемъ эквивалентнаго количества небѣлящей хлорноватой кислоты; въ противномъ случаѣ оно должно оставаться неизмѣннымъ, и только бѣлящія свойства раствора должны переходить отъ хлорноватистой кислоты къ свободному хлору. Для того, чтобы предупредить образованіе хлорноватой кислоты, нужно, по возможности, быстро выдѣлить образовавшійся хлоръ изъ воднаго раствора, что можетъ быть достигнуто при помощи четыреххлористаго углерода, который, по изслѣдованіямъ А. А. Яковкина [2]), извлекаетъ изъ слабыхъ водныхъ растворовъ хлоръ съ коэффиціентомъ распредѣленія 20, и почти не растворяетъ хлорноватистой кислоты.

Въ виду этого, къ смѣси воднаго раствора хлорноватистой кислоты и четыреххлористаго углерода въ раздѣлительной воронкѣ

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. [21] 63, 165.

[2]) Ж. Р. Х. О. *1900*, 696.

я прибавлялъ крѣпкій растворъ поваренной соли, взбалтывалъ смѣсь, черезъ нѣсколько минутъ сливалъ нижній слой четыреххлористаго углерода, еще 2—3 раза извлекалъ водную жидкость тѣмъ же растворителемъ и титровалъ какъ оставшуюся водную жидкость, такъ и растворъ выдѣленнаго хлора въ четыреххлористомъ углеродѣ. При этомъ въ двухъ опытахъ получены были слѣдующія числа:

	Опытъ 1-ый	Опытъ 2-ой
Взято раствора $HClO$	10 к. с.	25 к. с.
Содержаніе бѣлящаго Cl_2 въ куб. с. $Na_2S_2O_3$	61,3 к. с.	66,2 к. с.
» » Cl_2 въ грам.	0,2023 грм.	0,2185 грм.
» хлора въ видѣ $HClO$	0,10115 грм.	0,10425 грм.
Прибавлено 30 %-наго раствора $NaCl$ . .	50 к. с.	100 к. с.
Взято CCl_4, по 50 куб. с., всего	150 к. с.	200 к. с.
Пошло $Na_2S_2O_3$ на титрованіе CCl_4 . . .	13,9 к. с.	12,85 к. с.
Содержаніе Cl_2 въ CCl_4	0,0459 грм.	0,0434 грм.
$Na_2S_2O_3$ на титрованіе водной жидкости . .	45,8 к. к.	52,45 к. с.
Слѣд. содержаніе въ ней бѣлящаго Cl_2 . .	0,1511 грм.	0,1731 грм.
Содержаніе въ ней хлора въ видѣ $HClO$ . .	0,07555 гмр.	0,08655 грм.
Общая потеря Cl_2 въ опытѣ, въ куб. с. $Na_2S_2O_3$	1,6 к. с.	0,9 к. с.
» » » » въ грм.	0,0057 грм.	0,0032 грм.

Контрольные опыты, въ которыхъ тѣ же количества хлорноватистой кислоты разбавлялись не растворомъ поваренной соли, но водою и взбалтывалась такимъ же образомъ съ четыреххлористымъ углеродомъ, дали ничтожныя извлеченія хлора, по 0,7 и 0, 2 к. с. $Na_2S_2O_3$, въ зависимости вѣроятно отъ недостаточной свѣжести растворовъ хлорноватистой кислоты.

Описанные опыты съ достаточной ясностью показываютъ, что образованіе хлорноватой кислоты здѣсь не имѣетъ мѣста, такъ какъ почти весь бѣлящій хлоръ (за исключеніемъ нѣсколькихъ мгр., составляющихъ неизбѣжную потерю при такой грубой постановкѣ опыта, при переливаніи жидкостей и т. д.) сохраняется. Сумма хлора, оставшагося въ водѣ хлорноватистой кислоты въ водной жидкости, и хлора, найденнаго въ четыреххлористомъ углеродѣ, превышаетъ количество его, бывшее въ видѣ хлорноватистой кислоты до начала опыта въ первомъ опытѣ на $(0{,}0459+0{,}07555)-0{,}10115=$ $=0{,}0203$ грм., во второмъ на $(0{,}0434+0{,}08655)-0{,}10425=$ $=0{,}0257$ грм. Этотъ избытокъ хлора въ продуктахъ реакціи можетъ быть объясненъ только разложеніемъ хлористаго натрія по уравненію $NaCl+HClO=Cl_2+NaOH$, съ образованіемъ соотвѣтственнаго количества ѣдкаго натра, который въ данномъ случаѣ не можетъ быть констатированъ при помощи индикаторовъ, разла-

гаемыхъ хлорноватистой кислотой; удается это только при выпариванiи растворовъ, какъ указано въ моей предыдущей статьѣ [1]).

Эти факты, конечно, только намѣчаютъ условiя равновѣсiя между хлоромъ и щелочами и указываютъ дальнѣйшiй путь изслѣдованiя, тѣмъ не менѣе они позволяютъ провести параллель между бѣлильною известью и растворами бѣлильныхъ щелочей.

Главное затрудненiе при примѣненiи къ бѣлильной извести уравненiя

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$

заключается въ томъ, что при хлорныхъ щелочахъ реакцiя происходитъ въ однородной жидкой средѣ, здѣсь же мы имѣемъ дѣло съ веществами твердыми, или, вѣрнѣе, какъ я ниже постараюсь доказать, со смѣсями твердыхъ и жидкихъ веществъ.

Доказывая обратимость реакцiи между хлоромъ и известью, т. е. возможность направленiя ея справа на лѣво, необходимо разсмотрѣть влiянiе всѣхъ трехъ веществъ, входящихъ въ правую часть уравненiя, т. е. хлорноватистокальцiевой соли, хлористаго кальцiя и воды.

Содержанiе въ бѣлильной извести хлорноватистокальцiевой соли. Формула Лунге, $CaOCl_2$, и другiя аналогичныя ей формулы, не допускаютъ существованiя въ твердой бѣлильной извести хлорноватистокальцiевой соли, хотя существованiе ея въ водныхъ растворахъ, по общепринятому мнѣнiю, не подлежитъ сомнѣнiю. Но еще въ 1879 году Шмиттъ и Гольдбергъ [2]) получили изъ сухой бѣлильной извести и абсолютнаго этиловаго спирта этиловый эфиръ хлорноватистой кислоты; они константировали образованiе, при смѣшенiи бѣлильной извести съ абсолютнымъ спиртомъ, взрывчатаго, нерастворимаго въ водѣ масла, распадавшагося затѣмъ на различные продукты, спецiально ими изученные. Этиловый эфиръ хлорноватистой кислоты былъ затѣмъ полученъ въ чистомъ видѣ Зандмейеромъ [3]) дѣйствiемъ воднаго раствора хлорноватистой кислоты на обыкновенный 90%-й спиртъ, или пропусканiемъ хлора, но не до насыщенiя, въ спиртовой растворъ ѣдкаго натра.

Я имѣлъ случай нѣсколько ближе ознакомиться съ эфирами хлорноватистой кислоты. Нейтральные растворы хлорныхъ щелочей образуютъ съ различными спиртами, пропиловымъ, изопропиловымъ,

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1900*. 757.

[2]) Journ. f. pract. Chem. [2], **19**, 393; **24**, 97.

[3]) Berl. Ber. **18**, 1767; **19**, 857.

изобутиловымъ, изоамиловымъ и т. д. соединенія, аналогичныя эфирамъ CH_3OCl и C_2H_5OCl, полученнымъ Зандмейеромъ. Они представляютъ собою жидкости, съ водою не смѣшивающіяся, тяжелѣе воды; на свѣтѣ они разлагаются, въ закрытыхъ сосудахъ даже со взрывомъ; на холоду избытокъ воды ихъ омыляетъ съ образованіемъ обратно спирта и хлорноватистой кислоты; точно также дѣйствуетъ и избытокъ водныхъ щелочей на холоду. Спиртовая щелочь ихъ быстро разлагаетъ съ выдѣленіемъ нерастворимаго въ спиртѣ хлористаго металла и отнятіемъ элементовъ хлористаго водорода изъ одной или нѣсколькихъ частицъ эфира, при чемъ образуются различные продукты — алдегиды, сложные эфиры и т. п., аналогичные тѣмъ продуктамъ, которые получены Шмиттомъ и Гольдбергомъ при самостоятельномъ разложеніи хлорноватистоэтиловаго эфира изъ спирта и бѣлильной извести. Эфиры хлорноватистой кислоты титруются, подобно свободной кислотѣ [1]), т. е. въ присутствіи соляной кислоты они выдѣляютъ изъ іодистаго калія на одинъ атомъ кислорода два атома іода.

Далѣе, мнѣ пришлось убѣдиться, что хлороформъ, содержащій спиртъ, извлекаетъ изъ воднаго раствора хлорноватистой кислоты значительныя количества послѣдней. Реакція эта настолько чувствительна, что можетъ даже пожалуй служить для открытія спирта въ продажномъ хлороформѣ. Совершенно чистый хлороформъ, подобно четыреххлористому углероду, къ слабымъ воднымъ растворамъ чистой хлорноватистой кислоты относится совершенно индифферентно, т. е. при взбалтываніи онъ ничего не извлекаетъ и изъ подкисленнаго соляною кислотою раствора іодистаго калія не выдѣляетъ и слѣдовъ іода. Обыкновенные же продажные сорта хлороформа послѣ взбалтыванія съ водною хлорноватистою кислотою окрашиваютъ нейтральный растворъ іодистаго калія; если выдѣленный іодъ протитровать растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, то отъ прибавленія затѣмъ соляной кислоты выдѣляется новое количество іода. Это указываетъ на то, что продажный хлороформъ или растворяетъ хлорноватистую кислоту непосредственно, или, вѣрнѣе образуется растворъ хлорноватистоэтиловаго эфира въ хлороформѣ, аналогично образованію его изъ хлорноватистой кислоты и чистаго спирта. Послѣ тщательной очистки, напр. продолжительнымъ взбалтываніемъ или храненіемъ подъ воднымъ растворомъ ѣдкаго натра, хлороформъ утрачиваетъ способность извлекать хлорноватистую кислоту изъ водныхъ растворовъ.

---

[1]) Зандмейеръ, l. c.

Этимъ свойствомъ растворовъ спирта въ хлороформѣ я и воспользовался для констатированія присутствія хлорноватистокальціевой соли въ бѣлильной извести. Что такое извлеченіе будетъ происходить въ водныхъ растворахъ бѣлильной извести, не подлежало никакому сомнѣнію, но нужно было прослѣдить, какъ будетъ относиться въ этомъ случаѣ бѣлильная известь при убывающемъ количествѣ воды, какъ въ ней самой, такъ и въ спиртѣ, которымъ она мною обработывалась.

При всѣхъ описываемыхъ ниже опытахъ я пользовался для титрованія приблизительно десятичными растворами. Хлоръ и хлорноватистая кислота титровались при помощи іодистаго калія и сѣрноватистонатріевой соли. Изслѣдуемые растворы вливались, согласно указанію Ф. Ф. Селиванова [1]), въ подкисленный соляною кислотою растворъ іодистаго калія, количество выдѣленнаго іода опредѣлялось при помощи раствора сѣрноватистонатріевой соли. Хлорноватая кислота въ этихъ условіяхъ соляною кислотою не разлагается. Для опредѣленія общаго содержанія хлора, т. е. въ видѣ хлорноватистой кислоты и въ видѣ соляной кислоты (за исключеніемъ хлора хлорноватой кислоты) изслѣдуемый растворъ вливался въ избытокъ щелочного раствора, приблизительно десятичнаго, мышьяковистой кислоты, при чемъ хлоръ и хлорноватистая кислота возстановлялись въ соляную кислоту; затѣмъ растворъ подкислялся азотной кислотою и содержаніе хлора опредѣлялось титрованіемъ по Фольгардту азотносеребряной солью и роданистымъ аммоніемъ. Разность обоихъ опредѣленій давала содержаніе хлора въ видѣ хлористыхъ металловъ. Наконецъ, опредѣленіе хлорноватой кислоты производилось по указанію Лунге (Chem.-technische Untersuchungsmethoden), кипяченіемъ съ опредѣленнымъ количествомъ титрованнаго раствора желѣзнаго купороса въ присутствіи сѣрной кислоты и обратнымъ титрованіемъ избытка соли закиси желѣза при помощи марганцовокаліевой соли въ присутствіи сѣрномарганцовой соли. Такимъ же образомъ титровались растворы хлора въ четыреххлористомъ углеродѣ и хлорноватистой кислоты въ хлороформѣ, при чемъ конецъ реакціи можетъ быть опредѣленъ и безъ крахмальнаго клейстера, по обезцвѣчиванію этихъ жидкостей, сильно окрашиваемыхъ въ фіолетовый цвѣтъ даже ничтожными количествами свободнаго іода, на что, впрочемъ, есть указанія и въ литературѣ. Растворы бѣлильной извести приготовляются

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1895*, 553.

по общему способу, растираніемъ навѣски съ водою и разбавленіемъ до опредѣленнаго объема; для различныхъ опредѣленій брались пипеткою отдѣльныя пробы.

Для опытовъ служила обыкновенная продажная бѣлильная известь, отъ Штоля и Шмидта. Данными анализа можно было обыкновенно руководиться отъ 2 до 3-хъ недѣль, если известь стояла въ темнотѣ, въ стклянкѣ съ притертой пробкой; послѣ этого приходилось дѣлать новый анализъ. Въ дальнѣйшемъ изложеніи всѣ данныя перечислены на хлоръ въ различныхъ видахъ, для большей наглядности. Такъ напр. бѣлильная известь имѣла составъ:

Бѣлящаго хлора.	34,13%
Общее содержаніе хлора	36,42 »
Хлора, эквивалентнаго хлорноватой кислотѣ, по титрованію	0,86 »

Отсюда вычисляются слѣдующія данныя:

Хлоръ въ видѣ $HClO=34,13:2$.	17,07%
» » » $HCl=36,42-17,07$	19,35 »
Избытокъ хлора въ видѣ $HCl=19,35-17,07$.	2,28 »
Хлоръ въ видѣ $HClO_3=0,86:6$.	0,14 »

Навѣски бѣлильной извести составляли обыкновенно отъ 1 до 2 гр., такъ что 1 проценту хлора, извлекаемому хлороформомъ или четыреххлористымъ углеродомъ, отвѣчали 3—5 куб. с. титрованнаго раствора; при анализѣ сухихъ остатковъ для каждаго опредѣленія бралась обыкновенно $^1/_5$ часть жидкости, а на каждый % хлора приходилось такимъ образомъ отъ 0,6 до 1 куб. с. растворовъ.

Хотя хлороформъ и умѣряетъ реакцію между спиртомъ и бѣлильною известью, разложеніе сложнаго эфира всегда имѣетъ мѣсто въ большей или меньшей степени; это лишаетъ возможности получать точныя цифры, такъ что приходится смотрѣть на эти данныя только съ качественной стороны реакціи и констатировать при титрованіи хлороформа лишь грубыя измѣненія въ характерѣ извлеченія хлорноватистой кислоты.

Разложеніе хлорноватистоэтиловаго эфира въ растворѣ въ хлороформѣ, судя по имѣющимся въ литературѣ даннымъ, довольно сложное, но во всякомъ случаѣ выражается въ уменьшеніи содержанія въ жидкости бѣлящаго хлора. Первое разложеніе заключается вѣроятно въ томъ, что эфиръ распадается на алдегидъ и хлористый водородъ:

$$CH_3.CH_2OCl = CH_3.COH + HCl$$

Хлористый водородъ можетъ разлагать вторую частицу эфира съ выдѣленіемъ хлора:

$$CH_3CH_2OCl + HCl = CH_3.CH_2OH + Cl_2$$

или поглощается обратно известью съ образованіемъ хлористаго кальція. Затѣмъ наступаютъ и другія, болѣе сложныя реакціи, въ которыхъ принимаетъ участіе также избытокъ спирта, напр. образованіе уксусноэтиловаго эфира, различныхъ охлоренныхъ веществъ и другихъ продуктовъ, указанныхъ Шмиттомъ и Гольдбергомъ; въ результатѣ всѣхъ этихъ реакцій хлороформный растворъ перестаетъ выдѣлять іодъ изъ іодистаго калія и получается потеря бѣлящаго хлора. Изслѣдованіе затрудняется еще тѣмъ, что хлористый водородъ, растворенный въ хлороформѣ, не поддается титрованію; извлечь же его водою крайне затруднительно, за неимѣніемъ видимыхъ признаковъ полноты извлеченія.

Если напр. оставить навѣску бѣлильной извести въ 1 гр. на ночь надъ 5%-нымъ растворомъ спирта въ хлороформѣ, получается слѣдующее распредѣленіе хлора:

	Въ бѣлильной извести.	Въ остаткѣ отъ обработки.
Бѣлящій хлоръ.	34,13%	3,26%
Хлоръ въ видѣ $HClO$ . .	17,07 »	1,63 »
» » » HCl. . .	19,36 »	24,63 »
» » » $HClO_3$. .	0,14 »	0,16 »

Въ хлороформѣ осталось бѣлящаго хлора 0,42%, или 0,21% хлора въ видѣ хлорноватистой кислоты. Такимъ образомъ 15,22% хлора въ видѣ хлорноватистой кислоты исчезли и пошли на окисленіе спирта; взамѣнъ того въ остаткѣ прибавилось 5,27% хлора въ видѣ хлористаго водорода; остальные 9,95% хлора остались въ видѣ хлористаго водорода или сложныхъ органическихъ соединеній въ хлороформѣ. Содержаніе хлорноватой кислоты не измѣнилось.

Въ виду легкой разлагаемости хлорноватистоэтиловаго эфира пришлось прибѣгнуть къ слѣдующей постановкѣ опыта. Навѣска бѣлильной извести помѣщалась въ стклянку съ притертой пробкой и взбалтывалась съ 50 куб. с. раствора спирта въ хлороформѣ; черезъ 5 минутъ отстоявшаяся жидкость сливалась черезъ фильтръ въ подкисленный растворъ іодистаго калія; бѣлильная известь обливалась такимъ же количествомъ свѣжаго раствора, и пока жидкость отстаивалась, первая вытяжка титровалась растворомъ сѣрноватистонатріевой соли; затѣмъ черезъ 5 минутъ вторая вытяжка сливалась черезъ тотъ же фильтръ въ новое количество

раствора іодистаго калія и т. д. Обыкновенно бѣлильная известь извлекалась около 10 разъ, послѣ чего стклянка и фильтръ помѣщались на короткое время въ теплое мѣсто до улетученія остатковъ хлороформа, оставшаяся бѣлильная известь растворялась въ водѣ, полученная мутная жидкость разбавлялась въ измѣрительной колбѣ до мѣтки и для титрованія отбирались пипеткою пробы. Полученныя при этомъ данныя относились къ первоначальной навѣскѣ, какъ и въ предыдущемъ опытѣ; такимъ образомъ они не выражаютъ собою непосредственно процентнаго состава остатка, и служатъ только для характеристики перехода хлора изъ одного состоянія въ другое.

Ниже приведенныя данныя получены при двухъ опытахъ экстрагированія бѣлильной извести растворомъ 5% безводнаго спирта отъ Кальбаума, слѣдовательно съ содержаніемъ около 1% воды, въ хлороформѣ. Навѣска въ 1—2 гр. экстрагировалась 9—10 разъ, каждый разъ 50-ю куб. с. такого раствора.

Опредѣлено.	Составъ бѣлильной извести.	Составъ остатка 1-й опытъ.	Составъ остатка 2-й опытъ.
Содержаніе бѣлящаго Cl_2 . .	34,13%	8,72%	6,57%
Общее содержаніе хлора . .	36,42 »	23,97 »	22,78 »
Хлоръ въ видѣ $HClO_3$ . . .	0,14 »	0,16 »	0,14 »

Отсюда вычисляется слѣдующее содержаніе хлора въ разныхъ видахъ:

Хлоръ въ видѣ HClO. . . .	17,07%	4,36%	3,29%
» » » HCl	19,35 »	19,61 »	19,49 »
Потеря бѣлящаго Cl_2 . . .	—	25,41 »	27,56 »
» хлора въ видѣ HClO.	—	12,71 »	13,77 »

Какъ видно, дѣйствіе спирта ограничивается хлорноватистокальціевою солью, содержаніе же хлора въ видѣ хлористаго водорода остается неизмѣннымъ. Что касается количества бѣлящаго хлора, опредѣленнаго въ хлороформной вытяжкѣ, то въ первомъ опытѣ оно оказалось, по расходу сѣрноватистонатріевой соли, равнымъ 21,54% (вмѣсто 25,41%), во второмъ опытѣ 23,88% (вмѣсто 27,56%), что легко объяснить разложеніемъ раствора, такъ какъ хлоръ въ видѣ хлорноватистой кислоты требуетъ вдвое больше раствора сѣрноватистонатріевой соли, чѣмъ образовавшійся путемъ разложенія свободный хлоръ. Опредѣленіе общаго содержанія хлора въ хлороформномъ растворѣ слишкомъ затруднительно, и кромѣ того въ немъ не было надобности, такъ какъ измѣненіе сухого остатка въ достаточной степени характеризуетъ разложеніе бѣлильной извести, титрованіе же хлороформа производилось главнымъ

образомъ для контроля хода реакціи. Первые 110 куб. с. хлороформа содержали въ первомъ опытѣ 3,05%, во второмъ опытѣ 8,63% бѣлящаго хлора.

При большемъ содержаніи спирта (напр. 20%) въ хлороформѣ, результаты получаются менѣе наглядные, такъ какъ повидимому кромѣ извлеченія хлорноватистой кислоты происходитъ и растворееніе хлористаго кальція въ спиртѣ, такъ что въ остаткѣ наблюдается уменьшеніе содержанія не только хлорноватистой кислоты, но и хлористаго водорода,—второго конечно въ меньшей степени, чѣмъ первой—какъ показываетъ слѣдующій опытъ:

	Составъ бѣлильной извести.	Составъ остатка.
Содержаніе бѣлящаго Cl_2 . .	34,13%	6,09%
Общее содержаніе хлора . .	36,42 »	19,41 »
Хлоръ въ видѣ HClO . . .	17,07 »	3,05 »
» » » HCl. . . .	19,35 »	16,37 »
Потеря бѣлящаго Cl_2 . . .	—	28,04 »
» хлора въ видѣ HClO.	—	14,02 »
» » » » HCl .	—	2,98 »

Вмѣстѣ съ тѣмъ, благодаря разложенію хлорноватистоэтиловаго эфира избыткомъ спирта, содержаніе бѣлящаго хлора въ хлороформѣ также уменьшается,—найдено всего 15,84% (вмѣсто 28,04%).

Извлеченіе хлорноватистой кислоты изъ бѣлильной извести находится въ непосредственной связи съ содержаніемъ воды въ реагирующихъ веществахъ, такъ что можно предположить, что свободная хлорноватистая кислота, вступающая въ реакцію со спиртомъ, образуется постепенно путемъ гидролиза кальціевой соли. Для подтвержденія этого бѣлильная известь съ одной стороны извлекалась весьма тщательно высушеннымъ спиртомъ, съ другой стороны высушенная бѣлильная известь извлекалась спиртомъ съ различнымъ содержаніемъ влажности.

Для этой цѣли спиртъ былъ высушенъ известью и перегнанъ надъ натріемъ, хлороформъ тщательно высушенъ хлористымъ кальціемъ; извлеченіе производилось по возможности при тѣхъ же условіяхъ, какъ въ прежнихъ опытахъ, 10 разъ 5%-нымъ растворомъ спирта въ хлороформѣ.

	Бѣлильная известь.	Остатокъ въ прежнихъ опытахъ.		Остатокъ при высушенномъ растворителѣ.
Бѣлящій Cl_2	34,13%	8,72%;	6,57%	16,87%
Найдено бѣлящаго хлора въ растворителѣ.	—	21,54%;	23,88%	10,16%
Навѣска	—	1,7220 гр.;	1,8850 гр.	1,3495 гр.

Наконецъ, были произведены опыты извлеченія хлорноватистой кислоты при возможно полномъ отсутствіи воды въ обоихъ реагирующихъ веществахъ. Бѣлильная известь была сильно высушена при температурѣ около 110°; въ этихъ условіяхъ, конечно, происходило выдѣленіе не только воды, но отчасти и кислорода, хлора и хлорноватистой кислоты; кромѣ того, происходило образованіе хлорноватокальціевой соли, такъ что въ результатѣ былъ полученъ продуктъ слѣдующаго состава:

Бѣлящаго хлора.	21,49%
Общее содержаніе хлора. . .	29,60 »
Хлоръ въ видѣ $HClO_3$ . . .	0,69 »
» » » HClO. . . .	10,75 »
» » » HCl.	18,25 »

Кромѣ хлорноватистокальціевой соли, хлорноватокальціевой соли и хлористаго кальція, продуктъ заключалъ въ себѣ водную известь, углекальціевую соль и послѣднія частицы кристаллизаціонной воды хлористаго кальція, такъ какъ температура была недостаточно высока для полнаго ея выдѣленія. На реакцію со спиртомъ эта вода, однако, какъ видно изъ приводимыхъ ниже данныхъ, вліянія не оказывала и опредѣлять ее поэтому не было надобности.

Въ прежнихъ опытахъ, съ обыкновенной бѣлильной известью, первые 100 куб. с. 5%-наго раствора спирта въ хлороформѣ извлекали 3,05% и 8,63% бѣлящаго хлора.

Изъ высушенной бѣлильной извести, 100 куб. с. извлекли бѣлящаго хлора:

При содержаніи 5%-овъ спирта, высушеннаго надъ натріемъ . .	0,27%
При 5%-хъ продажнаго безводнаго спирта	2,02 »

Затѣмъ, высушенная бѣлильная известь была слабо смочена водою, послѣ чего 100 куб. с. того же хлороформа со спиртомъ извлекли бѣлящаго хлора 7,46%.

Эти данныя показываютъ, какое значеніе имѣетъ содержаніе воды въ реагирующихъ веществахъ, — при полномъ ея отсутствіи бѣлильная известь перестаетъ дѣйствовать на этиловый спиртъ, чѣмъ и подтверждается предположеніе, что вода обусловливаетъ гидролизъ хлорноватистокальціевой соли, причемъ освобождающаяся хлорноватистая кислота вступаетъ въ реакцію со спиртомъ.

Обратное выдѣленіе хлора изъ бѣлильной извести. Установивъ присутстіе хлорноватистокальціевой соли, предстояло доказать возможность реакціи, обратной реакціи образованія бѣлильной извести, т. е. возможность обратнаго выдѣленія хлора, при чемъ по

данной выше схемѣ это выдѣленіе должно происходить одновременно изъ хлорноватистокальціевой соли и хлористаго кальція, съ образованіемъ вновь водной окиси кальція. Послѣднюю я не опредѣлялъ, такъ какъ титрованіе основаній въ присутствіи бѣлящихъ соединеній затруднительно, и ограничился опредѣленіемъ въ разныхъ пробахъ бѣлящаго хлора и общаго его содержанія.

Фактъ выдѣленія изъ бѣлильной извести хлора можетъ быть констатированъ уже непосредственнымъ взбалтываніемъ съ четыреххлористымъ углеродомъ, растворяющимъ хлоръ, но не извлекающимъ хлорноватистой кислоты.

Количественные опыты были поставлены слѣдующимъ образомъ. Колбочка съ обратнопоставленнымъ холодильникомъ соединялась, черезъ холодильникъ, съ двумя пріемниками съ воднымъ растворомъ іодистаго калія, и далѣе съ высасывающимъ водянымъ насосомъ. Въ колбочку помѣщалась навѣска бѣлильной извести и на каждый граммъ ея вливалось приблизительно по 100 куб. с. четыреххлористаго углерода. Черезъ второе отверстіе въ пробкѣ колбочки проходила стеклянная трубка, черезъ которую въ жидкость вводилась струя высушеннаго, лишеннаго углекислоты, воздуха. Колбочка съ содержимымъ нагрѣвалась въ парахъ водяной бани. Такая сложная постановка опыта обусловливается тѣмъ, что при простомъ нагрѣваніи бѣлильная известь слишкомъ скоро теряетъ воду и перестаетъ выдѣлять хлоръ; съ другой стороны четыреххлористый углеродъ поддерживаетъ постоянную температуру въ 78°, растворяетъ выдѣляющійся хлоръ и тотчасъ его такимъ образомъ выводитъ изъ сферы реакціи; струя воздуха способствуетъ выдѣленію хлора изъ кипящаго четыреххлористаго углерода и увлекаетъ его въ пріемникъ съ іодистымъ каліемъ. При непосредственномъ нагрѣваніи бѣлильной извести выдѣленіе хлора тоже имѣетъ мѣсто, но въ меньшихъ количествахъ, и вскорѣ, по выдѣленіи воды, прекращается. Навѣска бралась отъ 1 до 2 грм., при 100—200 куб. четыреххлористаго углерода. По окончаніи опыта и охлажденіи прибора оставшаяся бѣлильная известь отфильтровывалась и изслѣдовалась. Въ четыреххлористомъ углеродѣ оставалось лишь самое ничтожное количество хлора (по 2—3 десятыхъ куб. с. $^{1}/_{10}$-наго раствора сѣрноватистонатріевой соли), которое прибавлялось къ количеству хлора, поглощеннаго въ пріемникахъ, въ которыхъ, кромѣ хлора, поглощалось также ничтожное количество хлорноватистой кислоты, такъ какъ послѣ подкисленія иногда приходилось прибавлять еще 1—2 капли раствора сѣрноватистонатріевой соли. Въ трехъ опытахъ, при

нагрѣваніи въ теченіе 1, 2 и 5 часовъ, получены слѣдующіе результаты:

	Бѣлильная известь.	Остатокъ послѣ нагрѣванія въ теченіе 1 часа.	2 часовъ.	5 часовъ.
Бѣлящій хлоръ	34,92%	28,29%	28,51%	28,32%
Общее содержаніе хлора .	36,73 »	31,10 »	31,39 »	31,47 »
Хлоръ въ видѣ $HClO$ . .	17,46 »	14,15 »	14,26 »	14,16 »
» » » HCl . . .	19,27 »	16,96 »	17,13 »	17,31 »
» » » $HClO_3$ . .	0,16 »	0,18 »	0,20 »	0,15 »
Выдѣлено и уловлено Cl_2 ($MeClO+MeCl=Cl_2+...$) .	—	4,91 »	4,69 »	4,85 »
Вычисленная потеря бѣлящаго хлора	—	6,63 »	6,41 »	6,60 »
Прибавилось хлора въ видѣ HCl ($MeClO = MeCl + O$)	—	1,00 »	1,07 »	1,34 »
Общая потеря хлора во всѣхъ видахъ отъ погрѣшностей опыта.	—	0,72 »	0,65 »	0,41 »

Изъ этихъ опытовъ видно, что выдѣленіе хлора происходитъ какъ изъ хлорноватистокальціевой соли, такъ и на счетъ хлористаго кальція. Погрѣшность опыта (0,72%, 0,65% и 0,41%) объясняется неизбѣжными потерями при подобнаго рода грубой постановкѣ опытовъ, но все же она значительно меньше измѣненій въ содержаніи хлора въ видѣ хлорноватистокальціевой соли и хлористаго кальція. Что касается увеличенія содержанія хлористаго водорода (предпослѣдняя строка въ таблицѣ), то спеціальными опытами было констатировано, что при 75°—85° чистая бѣлильная известь выдѣляетъ, кромѣ хлора, кислородъ, а такъ какъ содержаніе хлорноватой кислоты, образованіе которой могло бы вызвать увеличеніе содержанія хлористаго кальція, не измѣняется, то это увеличеніе можно приписать только реакціи $Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2$.

Согласно уравненію:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$

можно было ожидать, что выдѣленіе хлора усилится отъ прибавленія хлористаго кальція къ бѣлильной извести, если только допустить, что всѣ характерныя реакціи ея проходятъ въ полужидкой средѣ. Дѣйствительно, уже при растираніи бѣлильной извести съ зерненымъ хлористымъ кальціемъ слышенъ запахъ хлора. Для количественныхъ опытовъ служилъ тотъ же приборъ съ просасываніемъ воздуха. Въ колбочку всыпалась навѣска бѣлильной извести, затѣмъ 5%-ное количество растертаго зерненаго хлористаго кальція отъ Кальбаума, оба вещества смѣшивались встряхиваніемъ кол-

бочки и наливался четыреххлористый углеродъ. Во второмъ опытѣ къ тому же хлористому кальцію было прибавлено 20% воды и растертая послѣ этого масса вводилась въ реакцію; наконецъ, послѣ окончанія выдѣленія хлора, четыреххлористый углеродъ во второмъ опытѣ былъ отфильтрованъ, послѣ улетученія жидкости остатокъ смоченъ нѣсколькими каплями воды и вторично нагрѣтъ съ новымъ количествомъ четыреххлористаго углерода. Результаты получены слѣдующіе:

Содержаніе бѣлящаго хлора въ бѣлильной извести . .	34,92%
Уловлено хлора:	
а) При продажномъ хлористомъ кальціи	11,17%
б) При увлажненномъ хлористомъ кальціи.	17,88%
в) При вторичномъ нагрѣваніи съ CCl_4 послѣ смачиванія остатка	10,72%
Всего уловлено во второмъ опытѣ хлора . . .	28,60%

Помимо вліянія хлористаго кальція, эти опыты указываютъ вмѣстѣ съ тѣмъ и на огромное значеніе воды при выдѣленіи хлора,— аналогично тому вліянію, которое она оказываетъ и на степень насыщенія извести хлоромъ при полученіи бѣлильной извести, какъ это показалъ въ послѣднее время Дитцъ[1]). Не вдаваясь въ подробное описаніе относящихся сюда фактовъ, укажу только, что по Лунге и Нэфу[2]) максимальное поглощеніе хлора происходитъ при содержаніи въ извести 27,8% воды,—немногимъ болѣе, чѣмъ требуется (23,5% для извести, которою пользовался Лунге) для формулы $Ca(OH)_2$,—причемъ количество поглощеннаго бѣлящаго хлора составляло не болѣе 43,13—43,32% въ получаемомъ продуктѣ, или отношеніе извести связанной къ извести, оставшейся свободною, равнялось 1:6,7. Дитцъ доказалъ, что содержаніе свободной извести можно еще болѣе уменьшить, смачивая полученную бѣлильную известь водой, и подвергая ее вторично дѣйствію хлора, при чемъ онъ дошелъ до отношенія между свободною известью и связанною, равнаго 1:63, т. е. получилъ бѣлильную известь съ самымъ незначительнымъ содержаніемъ $Ca(OH)_2$. Тѣже отношенія должны имѣть мѣсто и при выдѣленіи хлора, т. е. при извѣстномъ содержаніи воды выдѣленіе хлора происходитъ наиболѣе энергично, при недостаткѣ реакція замедляется, при избыткѣ воды известь получаетъ способность сильнѣе удерживать хлоръ и выдѣленіе его снова ослабѣваетъ. При различныхъ температурахъ предѣльное содержаніе воды будетъ, конечно, измѣняться; вмѣстѣ съ тѣмъ, при извѣстномъ

---

[1]) Z. f. ang. Chem. *1901*, 1.

[2]) Dingl. polyt. Journ. 237, 63.

избыткѣ воды, можетъ начаться другая реакція, — образованіе соли хлорноватой кислоты. Дѣйствіе воды находится можетъ быть въ связи съ образованіемъ различныхъ гидратовъ хлористаго кальція и тѣми температурами, при которыхъ они, по изслѣдованіямъ Бакгуиса-Роозебума [1]) распадаются на новые гидраты и растворы. Къ этому вопросу я надѣюсь возвратиться въ слѣдующей статьѣ.

Смѣсь хлорноватистокальціевой соли съ хлористымъ кальціемъ. Послѣ всѣхъ предыдущихъ опытовъ оставалось еще сдѣлать попытку приготовить вещество, аналогичное по реакціямъ съ бѣлильною известью, посредствомъ искусственнаго смѣшенія хлорноватистокальціевой соли съ хлористымъ кальціемъ.

Твердая хлорноватистокальціевая соль получена Кингцеттомъ [2]) со значительнымъ содержаніемъ кристаллизаціонной воды въ видѣ крайне непрочныхъ кристалловъ. Выдѣлить кристаллизаціонную воду ему не удалось, вслѣдствіе наступавшаго при нагрѣваніи разложенія. Въ виду этого я попробовалъ получить соль въ отсутствіи воды, т. е. непосредственнымъ дѣйствіемъ окиси хлора на сухую гашеную известь. Хотя въ этомъ случаѣ и нельзя было разсчитывать на полученіе чистой соли, все же можно было ожидать образованія продукта съ большимъ содержаніемъ хлорноватистокальціевой соли, въ смѣси съ непрореагировавшей известью, что и было бы достаточно для изслѣдованія реакцій смѣсей этой соли съ хлористымъ кальціемъ.

Окись хлора получалась по общему способу, дѣйствіемъ сухого хлора на окись ртути въ длинной стеклянной трубкѣ, на передній конецъ которой была насажена и скрѣплена гипсомъ вторая, короткая трубка съ тонкимъ слоемъ сухой гашеной извести. Реакція сопровождается выдѣленіемъ воды по уравненію

$$Ca(OH)_2 + Cl_2O = Ca(OCl)_2 + H_2O$$

Верхній, влажный слой образовавшейся соли былъ отобранъ, высушенъ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, тщательно перемѣшанъ и подвергнутъ анализу. Во второмъ опытѣ былъ приготовленъ растворъ окиси хлора въ четыреххлористомъ углеродѣ и взболтанъ съ сухой гашеной известью, при чемъ получалась точно также хлорноватистокальціевая соль, но съ большимъ избыткомъ извести. Оба вещества были смѣшаны въ ступкѣ съ сухимъ зернёнымъ хлористымъ кальціемъ приблизительно въ той же пропорціи, въ какой обѣ соли содержатся въ бѣлильной извести.

[1]) Z. phys. Chem. 4, 31.
[2]) Chem. News. 31, 113; 32, 21.

Для того, чтобы доказать, что такая смѣсь тождественна по реакціямъ съ бѣлильной известью, я воспользовался самой характерною для послѣдней реакціею, — которая и вызвала различныя предположенія о ея строеніи — реакціею вытѣсненія хлора струей углекислоты при 70°—80°, по уравненію

$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2 \text{ (по Лунге)}$$

или вѣрнѣе:

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + nH_2O + 2CO_2 = 2CaCO_3 + 2Cl_2 + nH_2O$$

По Лунге, реакція идетъ только при влажной углекислотѣ. Такъ какъ приготовленныя мною смѣси могли содержать меньше воды, чѣмъ обыкновенная бѣлильная известь, то, какъ и слѣдовало ожидать, реакція черезъ нѣкоторое время прекращалась, и чтобы довести ее до конца, приходилось 2—3 раза смачивать вещество въ лодочкѣ нѣсколькими каплями воды. Но такъ какъ съ другой стороны трудно было регулировать прибавленіе воды къ веществу, въ присутствіи же избытка воды углекислота выдѣляетъ, по Ферстеру, свободную хлорноватистую кислоту, которая превращается въ хлорноватую кислоту, то образованія послѣдней мнѣ не удалось избѣжать.

Результаты опытовъ сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

Составъ хлорноватистокальціевой соли:	Опытъ 1-й $Ca(OCl)_2$ изъ своб. Cl_2O и $Ca(OH)_2$.	Опытъ 2-й $Ca(OCl)_2$ изъ Cl_2O раств. въ CCl_4.	
Бѣлящій хлоръ	61,29%	35,29%	
Общее содержаніе хлора	36,02 »	20,44 »	
Хлоръ въ видѣ HClO	30,65 »	17,65 »	
» » » HCl	5,37 »	2,79 »	
» » » $HClO_3$	3,32 »[1]	0,20 »	
Слѣдовательно соль содержитъ:			
$Ca(OCl)_2$	61,77%	35,57%	
$CaCl_2$	8,40 »	4,36 »	
$Ca(ClO_3)_2$	9,69 »	0,58 »	
$Ca(OH)_2$, H_2O, $CaCO_3$ (изъ разности)	21,14 »	59,49 »	
Составъ тѣлъ смѣшенія съ хлористымъ кальціемъ:			
Бѣлящій хлоръ	36,96%	24,48%	(1)
Общее содержаніе хлора	45,06 »	30,57 »	(2)
Хлоръ въ видѣ HClO	18,48 »	12,24 »	(3)
» » » HCl	26,58 »	18,33 »	(4)
» » » $HClO_3$	2,00 »	0,18 »	(5)
Слѣдовательно прибавлено хлора въ видѣ $CaCl_2$	23,34 »	16,40 »	
Перешло хлора въ видѣ $CaCl_2$ изъ хлорноватистокальціевой соли	3,24 »	1,93 »	

[1]) Вычислено по содержанію $HClO_3$ въ смѣси соли съ $CaCl_2$.

Составъ хлорноватистокальціевой соли:	Опытъ 1-й $Ca(OCl)_2$ изъ своб. Cl_2O и $Ca(OH)_2$.	Опытъ 2-й $Ca(OCl)_2$ изъ Cl_2O раств. въ CCl_4.	
Полученная смѣсь содержитъ:			
$Ca(OCl)_2$	37,24%	24,66%	
$CaCl_2$	41,56 »	28,66 »	
$Ca(ClO_3)_2$	5,84 »	0,53 »	
$Ca(OH)_2$, H_2O, $CaCO_3$ (изъ разности)	15,36 »	46,15 »	
Послѣ обработки углекислотой:			
Выдѣлено и уловлено Cl_2	32,97%	15,76%	(6)
Остатокъ содержитъ по отношенію къ навѣскѣ:			
Бѣлящаго хлора	0,18%	0,32%	(7)
Общее содержаніе хлора	10,85 »	12,83 »	(8)
Хлоръ въ видѣ HClO	0,09 »	0,16 »	(9)
» » » HCl	10,76 »	12,67 »	(10)
» » » $HClO_3$	2,42 »	1,43 »	(11)
Прибавлено хлора въ видѣ $HClO_3$	0,42 »	1,25 »	(12)
Вычисленная потеря бѣлящаго хлора, по уловленному и бѣлящему хлору въ остаткѣ = = (1) — (6) — (7)	3,81 »	8,40 »	
Изъ нихъ перешло въ $HClO_3$ = (12) × 6 . . .	2,52 »	7,50 »	
Было хлора во всѣхъ видахъ до опыта = (3) + + (4) + (5)	47,06 »	30,75 »	
Найдено послѣ опыта хлора = (6)+(9)+(10)+(11)	46,24 »	30,02 »	
Потеря хлора въ опытѣ	0,82 »	0,72 »	

Неточность опытовъ сводится къ потерѣ 0,7—0,8% хлора, или, при навѣскѣ около 1 грм.—отъ 7 до 8 мгр., соотвѣтственно 2 куб. с. $^1/_{10}$-наго раствора сѣрноватистонатріевой соли. При этомъ нужно принять въ разсчетъ, что при титрованіи хлора и хлорноватистой кислоты въ растворѣ въ іодистомъ каліи слѣды послѣдней не обнаруживаются, но все же нѣсколько вліяютъ на результатъ титрованія; наконецъ, сухой остатокъ приходилось растирать съ водою и брать пипеткою пробы этой мутной, неоднородной жидкости для титрованія. Эти обстоятельства вліяли несомнѣнно на точность результатовъ. Основной выводъ, впрочемъ, отъ этого нисколько не страдаетъ, такъ какъ количества выдѣленнаго хлора составляютъ десятки процентовъ. Такимъ образомъ, можно считать установленнымъ, что хлоръ подъ вліяніемъ углекислоты выдѣляется одновременно изъ хлорноватистокальціей соли и изъ хлористаго кальція, что къ этой основной реакціи бѣлильной извести смѣсь хлористаго кальція и хлорноватистокальціевой соли относится совершенно такъ же, какъ продажная бѣлильная известь; существенной разницы въ реакціяхъ между обоими этими продуктами не наблюдается.

Значеніе воды въ описанныхъ реакціяхъ я надѣюсь разобрать въ слѣдующей статьѣ.

Результаты изслѣдованій химическаго состава двухъ рѣдкихъ минераловъ, найденныхъ на Кавказѣ въ Батумской Области.

Инженера Г. П. Черника.

Въ 1885 году мнѣ пришлось быть въ служебной командировкѣ въ г. Батумѣ, откуда и случалось неоднократно дѣлать частныя экскурсіи съ научной цѣлью, какъ въ дельту рѣки Чороха, такъ и вглубь области, какъ по этой рѣкѣ, такъ и ея притокамъ. На значительномъ протяженіи русло Чороха (кромѣ низкихъ частей теченія его) и большей части его притоковъ стѣснено массивами горныхъ породъ, среди которыхъ преобладаютъ разнаго рода граниты, сіэниты, порфиры и тому подобныя кристалическія горныя породы. Естествоиспытателю достаточно посвятить нѣсколько часовъ, походивши по дельтѣ рѣки Чороха вблизи русла ея, приглядѣться къ природѣ массы голыша, выносимаго рѣкою и ея притоками въ море, чтобы себѣ составить понятіе о разнообразности горныхъ породъ, сквозь которыя проложили себѣ путь къ морю какъ Чорохъ, такъ и его бурные притоки. Хотя автору удалось лишь въ теченіе около полугода быть въ Батумѣ и въ это время кое-когда заниматься изученіемъ природы, образующихъ гальку и болѣе крупные камни, минераловъ, но и его оказалось достаточнымъ для того, чтобы найти нѣсколько, въ высшей степени интересныхъ въ научномъ отношеніи минераловъ, оказавшихся при ближайшемъ съ ними знакомствѣ по большей части силикатами рѣдкихъ щелочно-земельныхъ металловъ.

Лишь весьма немногіе изъ послѣднихъ минераловъ найдены авторомъ въ видѣ самостоятельныхъ образцовъ, большинство же ихъ представлялось въ видѣ включеній, вросшихъ преимущественно въ полевошпатную массу гранитовъ, или же въ видѣ примазокъ и прослоекъ, какъ въ гранитахъ, такъ и другихъ первозданныхъ породахъ. Химическіе анализы этихъ интересныхъ минераловъ по большей части уже закончены мною и дали богатый матеріалъ, обработать каковой, однако, за неимѣніемъ свободнаго отъ своихъ прямыхъ служебныхъ обязанностей времени, автору удалось лишь только отчасти. Такимъ образомъ установлены, повидимому, составы нижеслѣдующихъ минераловъ:

а) Особой разновидности церита, необыкновенно богатаго титановою кислотой [1]).

б) Минерала, схожаго по составу съ пирохлоромъ и разновидности эвксенита (см. Ежегодникъ по Геологiи и Минералогiи Россiи т. V, выпуски 6—7 и 8-й).

Цѣль настоящей замѣтки—подѣлиться съ интересующимися дальнѣйшими результатами анализовъ еще двухъ изъ найденныхъ минераловъ, въ коихъ, какъ видно изъ послѣдующаго изложенiя, можно узнать повидимому: самарскитъ и колумбитъ (нiобитъ).

Оба минерала найдены въ одномъ и томъ же кускѣ гранитной породы, состоящей изъ крупнокристаллическаго полеваго шпата, очень свѣтлаго цвѣта съ мясо-краснымъ оттѣнкомъ, крупныхъ блестокъ бѣлой слюды и сѣраго цвѣта кварца, причемъ количество полевого шпата въ породѣ было сильно преобладающимъ надъ прочими составными частями. Одинъ минералъ представлялъ изъ себя прослойку, состоящую изъ трехъ послѣдовательно налегающихъ одинъ на другой слоевъ толщиной каждый 2 мм.—$2^1/_2$ мм. и раздѣленныхъ между собою тонкими прослойками окиси желѣза, другой же оказался вросшимъ въ массу полевого шпата въ видѣ отдѣльныхъ, кристаллическаго строенiя, включенiй. Въ дальнѣйшемъ изложенiи оба минерала описываются уже отдѣльно.

I.

Въ одномъ углу гранитной массы оказалась небольшая прослойка бархатно-чернаго цвѣта, состоявшая при внимательномъ ея разсмотрѣнiи изъ трехъ отдѣльныхъ слоевъ, толщиною каждый 2 — $2^1/_2$ мм., налегающихъ непосредственно другъ на друга и раздѣленныхъ между собой весьма тонкими прослойками бурой окиси желѣза. Верхняя и нижняя плоскости прослойки оказались по расколотiи минерала блестящими отъ покрывающихъ ихъ въ изобилiи мелкихъ листочковъ слюды, которая, однако, на нихъ держалась очень некрѣпко. При тщательномъ разсматриванiи прослойки можно было прiйти къ заключенiю, что строенiе ея кристаллическое, но форму кристалловъ по причинѣ сильной неясности ихъ образованiя не было возможности автору опредѣлить. Изломъ минерала раковистый, блескъ въ немъ сильный жирный; черта темнобурая съ ясно выраженнымъ краснымъ оттѣнкомъ. Твердость 5,5, удѣльный вѣсъ — среднее изъ 4-хъ опредѣленiй—5,485.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 28, *1896*.

При нагрѣваніи въ колбѣ растрескивается и тлѣетъ, причемъ измѣняетъ свой цвѣтъ—пріобрѣтая ясно выраженный бурый оттѣнокъ. Послѣ сильнаго прокаливанія уменьшается въ своемъ удѣльномъ вѣсѣ, теряя его около 5%. Въ пламени паяльной трубки съ большимъ трудомъ въ краяхъ сплавляется въ сѣровато-черную стекловатую массу.

Съ бурою въ окислительномъ пламени даетъ грязно-красноватый перлъ, въ возстановительномъ же темнозеленое, грязнаго оттѣнка, стекло.

Съ фосфорною солью и въ томъ и въ другомъ пламени получается зеленоватое стекло.

Непрокаленный минералъ, приведенный въ состояніе очень мелкаго порошка, имѣетъ бурый цвѣтъ съ краснымъ оттѣнкомъ и, хотя и съ трудомъ, но полностью разлагается соляною кислотой, причемъ получается зелено-желтоватая жидкость. Если минералъ предварительно прокалить, то кислота на него дѣйствуетъ слабо.

Концентрированная H_2SO_4 дѣйствуетъ на порошокъ минерала довольно энергично, причемъ растворъ въ присутствіи металлическаго цинка обнаруживаетъ типичную реакцію на ніобовую кислоту. Разложеніе минерала достигается скорѣе и легче всего при помощи сплавленія его съ $KHSO_4$, причемъ въ результатѣ получается желтоватаго цвѣта масса. Въ послѣдней послѣ обработки ея слабой соляной кислотой, при помощи металлическаго цинка, также легко обнаруживается присутствіе Nb_2O_5. Измельченный въ тонкій порошокъ минералъ также легко сплавляется съ KHO; сплавъ, будучи размоченъ въ водѣ и усередненъ соляной кислотой, даетъ обильный бѣлый осадокъ. Послѣдній при кипяченіи его съ крѣпкой HCl въ присутствіи металлическаго олова и послѣдующемъ разбавленіи водой даетъ великолѣпное сапфирово-синее окрашиваніе.

Качественный анализъ обоихъ минераловъ былъ выполненъ отдѣльно отъ количественнаго опредѣленія составныхъ частей и не представлялъ никакихъ особенностей, достойныхъ того, чтобы останавливаться на описаніи его хода, что же касается до количественныхъ опредѣленій, то по причинѣ большой сложности состава минерала, составляющаго прослойку, приходилось брать въ работу не всю сразу порцію первоначальнаго матеріала, а зачастую вести опредѣленія въ отдѣльныхъ порціяхъ, особенно при контролѣ въ сомнительныхъ случаяхъ.

Какъ извѣстно, существуетъ значительное количество способовъ раздѣленія между собою рѣдкихъ земель, и почти всѣ они страдаютъ

общимъ недостаткомъ — сложностью метода и малою удовлетворительностью даваемыхъ ими, при однократномъ своемъ примѣненіи, результатовъ въ смыслѣ полноты раздѣленія. Каждый изъ этихъ способовъ имѣетъ свои преимущества передъ другими — одинъ въ смыслѣ большей полноты раздѣленій въ ущербъ тратѣ времени и первоначальнаго матеріала, другіе, наоборотъ—полноту раздѣленія приносятъ въ жертву большей быстротѣ операціи отдѣленія. Очевидно, что когда задача не заключается въ полученіи абсолютно чистыхъ препаратовъ и имѣется возможность допустить небольшое количество примѣсей, не могущее повліять на общую точность анализа, вторымъ способамъ надо отдать предпочтеніе, тѣмъ болѣе, что первые влекутъ за собой увеличеніе ошибки по причинѣ неизбѣжныхъ утратъ первоначальнаго матеріала при каждой отдѣльной операціи. Поэтому-то авторъ избѣгалъ повторенія отдѣльныхъ операцій большое число разъ, ограничиваясь ихъ повтореніемъ лишь предѣлами крайней необходимости.

Теперь скажемъ нѣсколько словъ о способахъ, употребленныхъ для количественныхъ опредѣленій.

Церій отъ смѣси лантана и дидима отдѣлялся при помощи способа Дебрэ, плавленіемъ при температурѣ близкой къ 340° смѣси нитратовъ церитовыхъ металловъ съ восьмернымъ по вѣсу количествомъ каліевой селитры—способъ, примѣненный авторомъ почти во всѣхъ анализахъ подобнаго рода минераловъ и оказывающійся чрезвычайно удобнымъ для раздѣленія Ce отъ его двухъ другихъ спутниковъ.

Группа церитовыхъ металловъ отъ гадолинитовой была отдѣлена въ видѣ двойныхъ сѣрнокислыхъ солей дѣйствіемъ насыщеннаго при кипяченіи раствора K_2SO_4.

Лантанъ отъ дидима (или, вѣрнѣе, отъ смѣси празеодима и неодима) отдѣлялся при помощи способа Ауэра фонъ-Вельсбаха, основаннаго, какъ извѣстно, на прибавленіи къ раствору азотнокислыхъ солей окисловъ тѣхъ же металловъ, причемъ, благодаря большей основности лантана сравнительно съ дидимомъ, послѣдній въ видѣ труднорастворимой соли $3Di_2O_3.2Di(NO_3)_3$, вмѣстѣ съ могущимъ быть въ видѣ примѣси иттріемъ, выпадаетъ изъ раствора по реакціи:

$$8Di(NO_3)_3 + 3(La_2O_3) = 3(Di_2O_3).3Di(NO_3)_3 + 6La(NO_3)_3$$

Способъ этотъ на практикѣ оказывается довольно удобнымъ и сравнительно скорымъ. Тотъ же способъ примѣненъ былъ для от-

*

дѣленія соединеній иттрія отъ эрбія и прочихъ гадолинитовыхъ металловъ, хотя въ примѣненіи своемъ къ металламъ церитовой группы даетъ лучшіе результаты.

Казалось бы, что, примѣняя способъ Ауэра фонъ-Вельсбаха, нужно бы было избѣжать необходимости употреблять для отдѣленія группы церитовыхъ металловъ отъ таковой же гадолинитовыхъ способъ осажденія первыхъ въ видѣ двойныхъ сѣрнокислыхъ солей со щелочными металлами, а также съ цѣлью отдѣленія церія способъ Дебрэ— плавленія смѣси нитратовъ съ каліевой селитрой; но практика показываетъ нѣсколько иное.

Оказывается, что если примѣнять способъ А. фонъ-Вельсбаха къ раздѣленію рѣдкихъ металловъ церитовой и гадонилитовой группъ непосредственно изъ первоначальной смѣси окисловъ, то для достиженія сколько-нибудь удовлетворительныхъ результатовъ операціи надо повторять очень много разъ, причемъ помимо большей траты времени происходитъ неизбѣжно большая утрата вещества—явленіе уже отзывающееся на точности анализа.

Смѣсь группъ гадолинитовыхъ и церитовыхъ металовъ очищалась отъ примѣси Al, Fe, Zr и пр. при помощи щавелевой кислоты. Церій отъ торія освобождался, примѣняя способъ Лекокъ де Буадрана, основанный на нагрѣваніи раствора окисловъ сперва съ металлическою мѣдью въ присутствіи соляной кислоты, а затѣмъ съ закисью мѣди.

По причинѣ значительнаго количества въ минералахъ желѣза, оказалось нужнымъ титановую кислоту освободить отъ увлеченнаго ею въ небольшомъ количествѣ желѣза, при помощи кипяченія въ присутствіи сѣрноватистонатріевой соли. Отъ кремневой кислоты она отдѣлена при помощи фтористоводородной кислоты.

Танталовая и ніобовая кислоты раздѣлены были между собою тѣмъ же способомъ выкристаллизовыванія фтористо-танталовокислаго калія, какой примѣненъ былъ и при анализѣ второго минерала и описанный подробнѣе во II-й части этой замѣтки. Способъ этотъ требуетъ много времени и очень неудобенъ, причемъ кристаллизаціи должны быть повторены нѣсколько разъ, дабы получить удовлетворительные результаты.

Уранъ получался въ видѣ двойной углекислой соли урана и аммонія, причемъ отъ увлекаемаго имъ (впрочемъ въ весьма маломъ количествѣ) желѣза освобождался предварительнымъ нагрѣваніемъ съ углеаммоніевою солью.

Составъ минерала оказался очень сложнымъ, а именно:

Названія составныхъ частей минерала.	Форма соединеній, на которыя вычислены результаты анализовъ.	Образцы изъ Сѣв. Каролины (Сѣв. Америка). По анализу Смита.	По анализу Аллена.	По анализу Брассара.	По анализу Берцеліуса.	Образецъ изъ Рутерфорда (по Медвѣдеву).	Образцы съ Урала (изъ Міасска). По анализу Хандлера.	Его же другой анализъ.	По анализу Раммельсберга.	По анализу Перетца подъ руководствомъ Генриха Розе.	Ихъ же второй анализъ.	Ихъ же третій анализъ.	По анализу Финкенера подъ руководствомъ Генриха Розе.	По анализу Стефансо подъ руководствомъ Генриха Розе.	По анализу Германа.	Иттроильменитъ по анализу Германа.	Его же второй анализъ.	Его же третій анализъ.	Образецъ самарскита изъ Батумской области по анализу автора.
Танталовая кислота . .	Ta_2O_5	14,36	55,13	18,60	55,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,24	61,33	57,81	31,29	26,88
Ніобовая кислота . . .	Nb_2O_5	41,07		37,20		54,81	54,92	55,28	55,34	56,38	56,00	55,91	47,47	WO_3, Nb_2O_5 50,17	34,12	—	—	23,80	33,80
Иттровая земля	Y_2O_3	6,10	14,49	14,45	14,34	—	5,10	4,72	8,80	9,15	11,04	8,36	12,61		13,29	19,74	18,30	21,03	6,65 } 9,37
Эрбіевая земля	Er_2O_3	10,80				—	—	—	3,82	—	—	—	—	15,90	—	—	—	—	2,72
Закиси: церія, лантана и дидима	Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3	2,37	4,24	4,25	4,78	15,06	—	—	4,33	—	—	—	3,31		2,85	Съ прим. TiO_2 и ZrO_2 1,51	2,27	2,48	Ce_2O_3=3,82, La_2O_3=1,07, Di_2O_3=0,74 } 5,63
Торіевая земля	ThO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,05	5,55	—	—	—	2,83	4,23
Цирконовая земля . . .	ZrO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,35	4,25	—	См. графу церитовыхъ окисловъ.	—	—	2,17
Закись урана	U_2O_3	10,90	10,96	12,46	10,75	17,03	17,87	20,56	11,94	14,16	16,70	16,77	11,60	11,08	16,63	5,64	1,87	3,01	4,35
Закись желѣза	FeO	13,15	13,27	11,65	5,34	14,07	16,00	14,09	12,87	15,43	15,90	15,94	11,08	10,55	8,87	8,06	13,61	11,07	7,36
Закись марганца . . .	MnO	—	—	—	—	—	0,42	0,69	—	0,92	1,02	1,88	0,96	1,61	1,20	1,00	0,31	0,26	слѣды
Известь	CaO	—	—	0,55	5,38	—	0,55	0,33	—				0,73	0,64	—	2,08	0,50	—	0,94
Титановая кислота . .	TiO_2	0,56	—	—	—	—	—	—	1,08	—	—	—	—	—	—	См. графу церитовыхъ окисловъ.	5,90	3,00	0,60
Окись олова	SnO_2	0,16	0,31	0,08	0,10	—	Съ WO_3 0,75	WO_3—0,48, SnO_2—0,26	0,22	—	—	—	WO_3—1,36, SnO_2—0,05	0,63	—	—	—	—	WO_3 = 1,90, SnO_2 = слѣд.
Магнезія	MgO	—	—	—	0,11	—	0,31	0,22	—	0,80	0,75	0,75	0,14	0,04	0,50	—	—	0,80	слѣды.
Окись мѣди	CuO	—	—	—	—	—	—	0,07	—	—	слѣды	—	0,25	—	—	—	—	—	—
Щелочи	K_2O, Na_2O	—	—	—	−0,39, −0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,48
Глинозёмъ	Al_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,80
Берилловая земля . . .	BeO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25
Вода	H_2O	—	0,72	1,12	2,21	—	—	—	—	—	—	—	0,45	0,40	0,33	1,66	—	—	0,22
Фосфорная кислота . .	P_2O_5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	слѣды
Итого . . .	—	97,47%	99,12%	100,36%	99,04%	100,97%	95,92%	96,70%	98,40%	96,84%	101,41%	99,61%	100,41%	100,82%	100,03%	100,01%	100,57%	99,57%	99,03%
Удѣльный вѣсъ минерала	—	Неизв.	5,839	Неизв.	4,948	Неизв.	5,617; 5,715		5,74			5,617; 5,771			5,61; 5,71		5,4		5,485

Предполагаемая химическая формула, выражающая составъ минерала, изслѣдованнаго авторомъ:

$$2\left[\begin{pmatrix}Ce_2O_3\\La_2O_3\\Di_2O_3\end{pmatrix}(Ta_2O_5)_3\right] + 5\left[\begin{pmatrix}Y_2O_3\\Er_2O_3\end{pmatrix}.(Nb_2O_5)_3\right] + (U_2O_3) + 2(ZrO_2) + ThO_2 + m(FeO) + n(CaO) + \left[TiO_2 + WO_3 + BeO + Al_2O_3 + \begin{Bmatrix}K_2O\\Na_2O\end{Bmatrix} + H_2O\right].$$

...ла (изъ Міасска).						Образецъ самарскита изъ Батумской области по анализу автора.	Предполагаемая химическая формула, выражающая составъ минерала, изслѣдованнаго авторомъ.
подъ руководствомъ Генриха Розе.	По анализу Стефансо подъ руководствомъ Генриха Розе.	По анализу Германа.	Иттроильменитъ по анализу Германа.	Его же второй анализъ.	Его же третій анализъ.		
—	—	22,24	61,33	57,81	31,29	26,88	$2\left[\begin{pmatrix}Ce_2O_3\\La_2O_3\\Di_2O_3\end{pmatrix}(Ta_2O_5)_3\right] + 5\left[\begin{pmatrix}Y_2O_3\\Er_2O_3\end{pmatrix}.(Nb_2O_5)_3\right] + (U_2O_3) + 2(ZrO_2) + ThO_2 + m(FeO) + n(CaO) + \left[TiO_2 + WO_3 + BeO + Al_2O_3 + \left\{\begin{matrix}K_2O\\Na_2O\end{matrix}\right. + H_2O\right].$
47,47	WO_3, Nb_2O_5 } 50,17	34,12	—	—	23,80	33,80	
12,61	} 15,90	13,29	19,74	18,30	21,03	6,65 } 9,37	
—		—	—	—	—	2,72	
3,31		2,85	Съ прим. TiO_2 и ZrO_2 1,51	2,27	2,48	Ce_2O_3=3,82, La_2O_3=1,07, Di_2O_3=0,74 } 5,63	
6,05	5,55	—	—	—	2,83	4,23	
4,35	4,25	—	См. графу церитовыхъ окисловъ.	—	—	2,17	
11,60	11,08	16,63	5,64	1,87	3,01	4,35	
11,08	10,55	8,87	8,06	13,61	11,07	7,36	
0,96	1,61	1,20	1,00	0,31	0,26	слѣды	
0,73	0,64	—	2,08	0,50	—	0,94	
—	—	—	См. графу церитовыхъ окисловъ.	5,90	3,00	0,60	
₃—1,36 ₂—0,05	0,63	—	—	—	—	WO_3 = 1,90 SnO_2 = слѣд.	
0,14	0,04	0,50	—	—	0,80	слѣды.	
0,25	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	} 0,48	
—	—	—	—	—	—	0,80	
—	—	—	—	—	—	0,25	
0,45	0,40	0,33	1,66	—	—	0,22	
—	—	—	—	—	—	слѣды	
.00,41%	100,82%	100,03%	100,01%	100,57%	99,57%	99,03%	
		5,61 5,71	5,4			5,485	

Ta_2O_5	26,88 %	}	60,68%
Nb_2O_5	33,80 »		
Y_2O_3	6,65 »	}	10,37%
Er_2O_3	2,72 »		
Ce_2O_3	3,82 »	}	5,63%
La_2O_3	1,07 »		
Di_2O_3	0,74 »		
ThO_2	4,23 »		
ZrO_2	2,17 »		
U_2O_3	4,35 »		
FeO	7,36 »		
MnO	слѣды		
CaO	0,94 »		
TiO_2	0,60 »		
WO_3	1.90 »		
SnO_2	слѣды		
MgO	слѣды		
K_2O, Na_2O	0,48 »		
Al_2O_3	0,80 »		
BeO	0,25 »		
H_2O	0,22 »		
Итого	99,03 %		

Какъ видно, минералъ заключаетъ въ себѣ въ качествѣ наиболѣе значительныхъ (по количеству) нижеслѣдующія составныя части: ніобовую и танталовую кислоты, иттровую и церіевую группы металловъ, закись желѣза, торіевую землю и закись урана. Количество прочихъ составныхъ частей менѣе значительно. Преобладающее количество Nb_2O_5 и Ta_2O_5, а равно значительное количество FeO наводитъ на мысль о присутствіи въ данномъ случаѣ танталита (ніобита), значительное же количество гадолинитовыхъ и церитовыхъ металловъ, а также урана и торія, дѣлаетъ болѣе вѣроятнымъ принадлежность минерала къ урано-танталитамъ или иначе къ разновидностямъ самарскита. Въ самомъ дѣлѣ: въ приложенной таблицѣ помѣщены результаты наиболѣе достовѣрныхъ анализовъ минераловъ этого рода различнаго происхожденія, а также сходныхъ съ самарскитомъ минераловъ (см. таблицу на отдѣльномъ листѣ).

Изъ нея явствуетъ слѣдующее:

1) Общее количество кислотъ танталовой и ніобовой въ различныхъ образцахъ колеблется между $47^1/_2$% и $61^1/_4$%, въ образцѣ, изслѣдованномъ авторомъ, приближается къ высшему изъ этихъ предѣловъ. Взаимное % отношеніе обѣихъ кислотъ между собою не имѣетъ значенія, ибо онѣ весьма часто замѣняютъ одна другую.

Количество земель металловъ иттровой группы въ различныхъ образцахъ колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ: отъ $3^3/_4\%$ до 21%. Изслѣдованный же минералъ ихъ заключалъ всего $9{,}37\%$, что же касается до окисловъ группы церія, то ихъ количество колеблется между $2^1/_4\%$ и 15%, изслѣдованный авторомъ образецъ содержитъ ихъ $5{,}63\%$. Такимъ образомъ по отношенію количества содержащихся въ минералахъ окисловъ церитовыхъ и гадолинитовыхъ металловъ минералъ можетъ быть причисленъ къ разновидностямъ болѣе бѣднымъ этими элементами, но зато и болѣе многочисленнымъ.

3) Минералъ оказался содержащимъ въ своемъ составѣ земли: торіевую и цирконовую, очень часто совершенно отсутствующія во многихъ образцахъ.

4) Количество закиси урана въ образцахъ различнаго происхожденія, вообще говоря, колеблется въ весьма широкихъ предѣлахъ, а именно между $1^3/_4\%$ и $20^1/_2\%$. Въ изслѣдованномъ минералѣ ея только $4{,}35\%$ и въ этомъ отношеніи батумскій образецъ слѣдуетъ причислить къ болѣе бѣднымъ закисью урана и менѣе многочисленнымъ.

5) Закись желѣза, составляя одну изъ наиболѣе существенныхъ составныхъ частей самарскита, находится въ нихъ въ количествахъ отъ $5^1/_4\%$ до 16%; авторомъ ея найдено лишь $7{,}36\%$, почему въ отношеніи содержанія желѣза образецъ, о коемъ идетъ рѣчь, слѣдуетъ отнести къ меньшинству, болѣе бѣдныхъ закисью желѣза, образцовъ.

6) Большинство образцовъ самарскита содержитъ въ себѣ закись марганца въ количествахъ отъ $^1/_4\%$ до $1^1/_2\%$. Послѣдняя, вѣроятно, замѣщаетъ собой часть закиси желѣза, не составляя существенной составной части. Авторъ въ своемъ образцѣ обнаружилъ ея лишь слѣды.

7) Известь входитъ въ составъ почти всѣхъ минераловъ этого рода, причемъ количество ея простирается отъ $^1/_2\%$ до $5^1/_4\%$. Изслѣдованный образецъ ея содержитъ лишь $0{,}94\%$.

8) Титановая кислота рѣдко входитъ въ составъ самарскитовъ, но тамъ, гдѣ она имѣется, она наблюдается въ количествахъ отъ $^1/_2\%$ до 6%. Въ изслѣдованномъ минералѣ ея оказалось $0{,}60\%$ и въ этомъ отношеніи батумскій образецъ сходенъ со своимъ американскимъ собратомъ, анилизированнымъ Смитомъ.

9) Оловянная кислота входитъ во многіе самарскиты, особенно американскіе, причемъ количество ея, по большей части весьма не-

значительное, колеблется между 0,08°/$_0$ и 1,36°/$_0$. Въ уральскихъ образцахъ замѣчается одновременно съ нею присутствіе вольфрамовой кислоты, количество которой доходитъ до 1,36°/$_0$. Изслѣдованный авторомъ образецъ оказался содержащимъ лишь слѣды оловянной кислоты, но зато замѣтное количество (1,90°/$_0$) вольфрамовой, замѣщающей собою, вѣроятно, оловянную.

10) Магнезія входитъ въ составъ большинства образцовъ, но въ незначительномъ количествѣ (до $^3/_4$°/$_0$); изслѣдованный же заключалъ въ себѣ лишь слѣды этого металла.

11) Окись мѣди, составляя рѣдкую и вѣроятно случайную примѣсь, въ изслѣдуемомъ авторомъ минералѣ отсутствуетъ совершенно.

12) Въ батумскомъ образцѣ оказалось присутствіе (0,48°/$_0$) щелочей, по большей части отсутствующихъ въ результатахъ анализовъ прочихъ изслѣдователей и найденныхъ Берцеліусомъ въ одномъ изъ американскихъ образцовъ.

13) Авторомъ найдены въ изслѣдованномъ имъ минералѣ незначительныя количества: глинозема (0,80°/$_0$) и берилловой земли (0,25°/$_0$), которыя, судя по результатамъ анализовъ предыдущихъ изслѣдователей, совершенно не наблюдались въ самарскитахъ. Весьма возможно, что окислы эти составляютъ случайную примѣсь минерала.

14) Часть образцовъ самарскита содержитъ въ своемъ составѣ воду (отъ $^1/_2$°/$_0$ до $2^1/_4$°/$_0$), другая же часть не содержитъ ея вовсе. Въ изслѣдованномъ образцѣ ея найдено весьма немного, а именно 0,22°/$_0$.

Цифровыя данныя, полученныя въ качествѣ результата этого сложнаго анализа, даютъ возможность съ нѣкоторою долею вѣроятія предположить въ минералѣ существованіе преобладающаго количества танталово- и ніобовокислыхъ соединеній группъ церитовыхъ и гадолинитовыхъ металловъ типа:

$$R\,R'_3 \quad \text{гдѣ:}$$

$$R = \left\{ \begin{array}{l} Ce_2O_3 \\ La_2O_3 \\ Di_2O_3 \end{array} \right. \text{или же} \left| \begin{array}{l} Y_2O_3 \\ Er_2O_3 \end{array} \right. \text{а } R' = (Nb_2O_5) \text{ или } (Ta_2O_5).$$

Если допустить такую возможность, то составъ минерала можно было бы выразить приблизительно тою химическою формулой, которая помѣщена въ послѣдней графѣ таблицы.

II.

Вросшій въ полевой шпатъ въ видѣ отдѣльныхъ включеній минералъ представлялся въ видѣ очень неясно образованныхъ сплюснутыхъ короткихъ призмъ, покрытыхъ мѣстами на поверхности штрихами. Мѣстами углубленія въ полевомъ шпатѣ, выполненныя включеніями минерала, оказались обильно выстланными листочками безцвѣтной слюды, въ другихъ же мѣстахъ онъ вросталъ непосредственно въ массу полевого шпата.

Физическія свойства минерала оказались нижеслѣдующія: цвѣтъ желѣзно-черный, блескъ металловидный, мѣстами болѣе или менѣе тусклый, въ массѣ не прозраченъ, но въ краяхъ тонкихъ обломковъ едва просвѣчиваетъ. Черта темнобурая съ замѣтнымъ красноватымъ оттѣнкомъ. Изломъ неровный, спайность замѣтная.

Твердость минерала 6, удѣльный вѣсъ—среднее изъ 4-хъ опредѣленій — 5,396.

Передъ паяльной трубкой совершенно не измѣняется, кислоты замѣтнымъ образомъ не дѣйствуютъ.

Тонко измельченый минералъ разлагается при сплавленіи съ КНО, еще же лучше съ $KHSO_4$. Предварительное испытаніе сразу обнаруживаетъ присутствіе ніобовой кислоты.

Въ виду того, что произведенный предварительно качественный анализъ обнаружилъ малую сложность его состава сравнительно съ тѣмъ, о коемъ говорилось въ I части настоящей замѣтки, выполнить количественное опредѣленіе его составныхъ частей являлось дѣломъ болѣе легкимъ и значительно болѣе скорымъ.

Главная порція минерала сплавлена была съ $KHSO_4$, взятымъ въ тройномъ по вѣсу количествѣ, и сплавленная масса размачивалась въ водѣ. Послѣ выпариванія масса снова обработывалась горячей водой и остатокъ подвергался дѣйствію многосѣрнистаго аммонія. Послѣ тщательной промывки, остатокъ обработывался соляною кислотой. Самую существенную часть анализа составило раздѣленіе между собою кислотъ ніобовой и танталовой, выполнить каковое было очень трудно, причемъ операція эта заняла весьма много времени.

Смѣсь танталовой и ніобовой кислотъ получена была въ видѣ снѣжно-бѣлаго порошка. Для раздѣленія ихъ между собой смѣсь кислотъ подвергалась дѣйствію плавиковой кислоты, причемъ онѣ переходили въ растворъ въ видѣ фтористыхъ соединеній TaF_5 и

NbF_5. Послѣ прибавленія къ получившейся жидкости 25% раствора фтористоводороднокислаго фтористаго калія (KHF_2) въ плавиковой кислотѣ, смѣсь выпаривалась продолжительное время. Послѣ охлажденія изъ жидкости выкристаллизовывалась большая часть K_2TaF_7 въ видѣ маленькихъ игольчатыхъ кристалликовъ. Послѣ промывки ихъ, съ растворомъ и промывными водами, надлежащимъ образомъ сгущенными выпариваніемъ, производили ту же операцію вторично, для чего прибавлялось новое количество KHF_2.

Полученная двойная соль K_2TaF_7 съ избыткомъ KHF_2 нагрѣвалась продолжительное время при температурѣ около 400° съ концентрированной H_2SO_4 и полученное вещество кипятилось съ водою, послѣ чего промытая, высушенная и прокаленная въ струѣ амміачнаго газа Ta_2O_5 взвѣшивалась.

Оставшаяся въ маточномъ растворѣ и промывныхъ водахъ отъ выкристаллизовыванія K_2TaF_7—ніобовая кислота съ избыткомъ KHF_2, выкристаллизовывалась, разлагалась крѣпкою сѣрной кислотой при нагрѣваніи, обработывалась кипящей водой и остатокъ прокаливался, также какъ и танталовая кислота, въ струѣ амміачнаго газа. Полученный бѣлый порошокъ Nb_2O_5 взвѣшивался.

Количественныя опредѣленія прочихъ составныхъ частей: Fe, Mn, Sn, W, Si, и Al не представляли никакихъ особенностей, на коихъ стоило бы останавливаться, а потому переходимъ прямо къ результатамъ, которые далъ анализъ.

Минералъ оказался содержащимъ въ себѣ:

Nb_2O_5	62,80 %
Ta_2O_5	19,72 »
FeO	11,16 »
MnO	2,85 »
WO_3	0,14 »
SnO_2	0,60 »
ZrO_2	0,54 »
SiO_2	слѣды
Al_2O_3	слѣды
Итого	99,01 %

Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены наиболѣе достовѣрные результаты анализовъ различнаго происхожденія колумбитовъ (ніобитовъ) и сходныхъ съ ними по составу и отличающихся отъ послѣднихъ лишь % содержаніемъ танталовой кислоты — танталитовъ:

Названія составныхъ частей минерала.	Химическія формулы соединеній, на кои сдѣланы перечисленія.	Колумбиты (ніобиты)					Танталиты.						Образецъ уд. вѣса 5,396 изъ Батумской области, по анализу автора.
		Изъ Боденмайса.		Образцы изъ Haddam (Сѣв. Америка); уд. вѣсъ 6,151, по анализу Бломстранда.	Образецъ изъ Гренландіи; уд. вѣсъ 5,395, по анализу Бломстранда.	По Науману.	Образецъ изъ Бродбо, уд. вѣсъ 6,311, по анализу Раммельсберга.	Изъ Финляндіи.				Образецъ изъ Rosendal, уд. вѣсъ 7,277, по анализу Раммельсберга.	
								Изъ Киммито.		Изъ Тамелла.			
		По анализу Генриха Розе.	По анализу Бломстранда (уд. вѣсъ 5,75).					Уд. вѣсъ 7,272, по анализу Раммельсберга.	Уд. вѣсъ 7,277, по анализу Вебера.	Уд. вѣсъ 7,264, по анализу Норденшильда.	Уд. вѣсъ 7,384, по анализу Раммельсберга.		
Ніобовая кислота .	Nb_2O_5	81,34	56,43	51,53	77,97	78% – 81%	Съ TiO_2 29,27	Съ TiO_2 12,26	—	—	7,54	Съ TiO_2 13,14	62,80
Танталовая кислота	Ta_2O_5	—	22,79	28,55	—	—	49,64	69,97	76,81	89,49	76,34	70,53	19,72
Закись желѣза . .	FeO	13,89	15,82	13,54	17,33	14% – 17%	13,77	—	9,49	13,75	13,90	14,30	11,16
Закись марганца. .	MnO	3,77	2,39	4,55	3,28	3,7% – 4,8%	2,88	—	4,27	1,12	1,42	1,20	2,85
Оловянная кислота	SnO_2	0,19	0,58	0,34	0,73	—	2,49	2,94	9,14	слѣды	0,70	0,82	0,60
Известь	CaO	—	—	—	—	—	—	—	0,41	—	—	—	—
Цирконовая земля .	ZrO_2	—	0,28	0,34	0,13	—	—	—	—	—	—	—	0,54
Вольфрамовая кисл.	WO_3	—	1,07	0,76	0,13	—	—	—	—	—	—	—	1,20
Окись свинца . . .	PbO	—	0,35	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—
Кремнеземъ	SiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14
Магнезія	MgO	—	0,40	0,42	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—
Глиноземъ	Al_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	слѣды
Окись мѣди	CuO	0,10	—	—	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—
Вода	H_2O	—	—	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Итого . . .	—	99,29%	100,11%	100,19%	99,92%	—	98,05%	—	100,19%	—	99,9%	99,99%	99,01%

Изъ разсмотрѣнія цифровыхъ данныхъ этой таблицы видно, что образчикъ, изслѣдованный нами, слѣдуетъ скорѣе отнести къ колумбитамъ (ніобитамъ), нежели къ танталитамъ. Составъ тѣхъ и другихъ, какъ извѣстно, выражается формулой

$$m(FeO.Nb_2O_5) + m'(FeO.Ta_2O_5)$$

причемъ въ ніобитахъ $m > m'$, въ танталитахъ, наоборотъ, m' преобладаетъ надъ m. Въ данномъ случаѣ $\frac{m}{m'}$ = около 3.

Если разсматривать SiO_2 и Al_2O_3, какъ случайныя примѣси, то составъ минерала вѣроятно близокъ формулѣ:

$$m(FeO,Nb_2O_5)+m'(FeO.Ta_2O_5)+m''(MnO)+SnO_2+ZrO_2+WO_3.$$

Крѣпость Ивангородъ, Люблинск. губ. мартъ 1902 г.

Техническій анализъ масла изъ арбузныхъ сѣмянъ.

С. Войнаровской и С. Наумовой.

Сѣмена арбузовъ, какъ и всѣхъ другихъ растеній семейства Cucurbitaceae, содержатъ жирное масло. Масло арбузныхъ сѣмянъ, не имѣя техническаго примѣненія и не встрѣчаясь въ продажѣ, однако, въ довольно значительныхъ количествахъ выжимается на мелкихъ маслобойняхъ Малороссіи и Украйны крестьянами для собственнаго употребленія и очень ими любимо за свой пріятный сладковатый вкусъ. Будущаго масло не имѣетъ и не можетъ имѣть въ виду высокой сравнительно цѣны какъ на арбузы, такъ и на ихъ сѣмена. Выходъ масла на маслобойняхъ съ небольшими гидравлическими прессами при этомъ не превышаетъ 14%—18% [1]). Содержаніе масла лабораторнымъ путемъ опредѣлено нами (экстрагированіемъ петролейнымъ эфиромъ) въ 21,4%.

Въ русской и иностранной литературѣ намъ не удалось найти сколько-либо положительныхъ данныхъ для арбузнаго масла; въ сочиненіяхъ, посвященныхъ описанію жирныхъ растительныхъ маселъ,

---

[1]) Въ «Chemiker Zeitung» за *1902* была сдѣлана перепечатка небольшой замѣтки объ арбузной патокѣ изъ русскаго журнала «Технологъ», въ которой сказано, что изъ арбузныхъ сѣмянъ прессованіемъ выдѣляется до 25% жирнаго масла. Это ошибка переводчика; въ русскомъ оригиналѣ говорится о содержаніи масла, а не о томъ, сколько его выдѣляется прессованіемъ. Далѣе въ этой замѣткѣ говорится, что арбузное масло сильно высыхающее, но никакихъ числовыхъ данныхъ не приводится. Замѣтка никѣмъ не подписана и носитъ характеръ газетной перепечатки.

масло арбузное обыкновенно только упоминается безъ приведенія для него какихъ-либо числовыхъ данныхъ и при томъ нѣкоторыми авторами относится къ числу маселъ высыхающихъ, а нѣкоторыми, правда очень немногими, къ масламъ не сохнущимъ. Единственное болѣе или менѣе положительное указаніе объ арбузномъ маслѣ нами было найдено у Виллона (Les corps gras), гдѣ говорится слѣдующее: «les graines de melon d'eau cultivè dans le sud de la Russie, donnent par expression, aprés broyage, 15% d'huile, de densité 0,9298, blanche, absorbant rapidement l'oxygène de l'air.»

Отсутствіе числовыхъ данныхъ и побудило насъ сдѣлать техническій анализъ имѣвшагося у насъ подъ руками образца арбузнаго масла.

Масло, нами изслѣдованное, было забито на одной изъ маслобоенъ Харьковской губерніи приблизительно мѣсяцевъ за 9 до изслѣдованія и хотя сохранялось въ хорошо закупоренной посудѣ и въ темномъ мѣстѣ, однако, всего скорѣе отъ того, что не было не только просвѣтлено, но даже и какъ слѣдуетъ отстояно, измѣнило за это время свой цвѣтъ изъ розоватаго въ ярко желтый и обладало уже нѣсколько горьковатымъ вкусомъ.

Данныя, полученныя нами при изслѣдованіи арбузнаго масла, собраны въ слѣдующей табличкѣ, причемъ рядомъ съ ними для сравненія приведены соотвѣтствующія среднія данныя для типичныхъ высыхающаго и невысыхающаго маселъ (льняного и оливковаго), а также для маселъ хлопчатниковаго и тыквеннаго, перваго какъ типичнаго представителя группы маселъ, слабо высыхающихъ, а второго, какъ a priori наиболѣе арбузному маслу близкаго и родственнаго.

	Уд. вѣсъ. при 15°	Число Генери.	Число Котсторфера.	Число Рейхерта.	Число Гюбля.	Своб. кисл.	Ацетильное число.	Проба Момне.	Проба Ливаша [1].
Арбузное .	0,925	96,1	198	0,4	111,5	0,4	4,7	50°,4	2,7%
Тыквенное.	0,923	96,2	188,7	—	113,4	1,27	27,2	—	—
Хлопчатник.	0,9160—0,93	95,87—96,17	191—195,5	—	102—107	—	21,1—24,8	50°—90°	5,9%
Льняное. . .	0,921—0,939	—	187,6—221	—	170—188	—	6,85—7,03	103°—126°	14%
Оливковое .	0,901—0,92	95,4	185—206	0,3	79—92	—	12,8	34°—47°	1,7%

[1]) Привѣсъ за двое сутокъ.

При—20° масло застываетъ въ кашицеобразную массу; смѣсь кислотъ, выдѣленныхъ послѣ омыленія масла, плавится при 21°; твердыя кислоты, отдѣленныя методомъ свинцовыхъ солей, плавятся при 60°.

Какъ числа Гюбля, Момне и Ливаша показываютъ, арбузное масло не можетъ быть причислено къ масламъ сохнущимъ; элаидиновая проба, однако, не дала въ этомъ отношеніи положительныхъ указаній—масло сильно густѣло, становилось очень тягучимъ, но вполнѣ не застывало. Точно такое же отношеніе къ элаидиновой пробѣ показываютъ масла рапсовое и хлопчатниковое. Это обстоятельство, а также и достаточная близость другихъ характерныхъ данныхъ, полученныхъ нами для масла арбузнаго, съ таковыми же, имѣющимися въ литературѣ для масла хлопчатниковаго (см. табличку), заставляютъ отнести арбузное масло къ группѣ масла хлопчатниковаго или, говоря общѣе, къ той группѣ маселъ, которую въ послѣднее время выдѣляютъ въ особый отдѣлъ маселъ слабо высыхающихъ и куда относятъ, между прочимъ, на ряду съ маслами хлопчатниковымъ и рапсовымъ, также и такія, какъ маисовое, кунжутное, горчичное и касторовое, многими и до сихъ поръ причисляемыя къ типичнымъ невысыхающимъ масламъ.

Опредѣленія сдѣланы въ лабораторіи пр. А. Фаворскаго на Высшихъ Женскихъ Курсахъ въ Спб.

О соединеніи бромистаго алюминія съ бромомъ, бромистымъ этиломъ и сѣроуглеродомъ.

В. А. Плотникова.

I.

Изслѣдованныя мною соединенія $AlBr_3Br_4CS_2$ и $Al_2Br_6Br_4CS_2$, какъ было указано въ прежнихъ сообщеніяхъ [1]), растворяются въ C_2H_5Br, $C_2H_4Br_2$ и $CHBr_3$; при этомъ бромиды вступаютъ въ реакцію и изъ растворовъ выдѣляются совершенно новыя кристаллическія вещества. Оба указанные выше комплексы образуютъ при дѣйствіи бромистаго этила одно и то же соединеніе, которое весьма

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, (*1901*), 91 и 429.

удобно, съ хорошими выходами и въ довольно чистомъ видѣ получается слѣдующимъ образомъ.

Къ насыщенному раствору $AlBr_3$ въ сѣрнистомъ углеродѣ прибавляютъ осторожно, по каплямъ, при охлажденіи сѣроуглеродный растворъ брома; при этомъ, если вѣсъ введеннаго въ реакцію брома не превышаетъ $^1/_3$ (приблизительно) вѣса бромистаго алюминія, выдѣляется тяжелое темнокрасное масло, которое состоитъ изъ смѣси CS_2 съ комплекснымъ соединеніемъ $Al_2Br_6Br_4CS_2$ [1]). Сливши верхній сѣроуглеродный слой, къ оставшемуся маслу приливаютъ осторожно бромистый этилъ, котораго берется, по вѣсу, въ 4 раза меньше масла. Отъ прибавленія первыхъ порцій бромистаго этила получается однородная красноватая жидкость, которая тотчасъ начинаетъ темнѣть; при дальнѣйшемъ приливаніи C_2H_5Br жидкость разогрѣвается, такъ что C_2H_5Br закипаетъ; при охлажденіи льдомъ колбочки, гдѣ происходитъ реакція, кипѣніе прекращается. Вскорѣ, минуты черезъ двѣ отъ начала реакціи, на днѣ охлаждаемой льдомъ колбочки выдѣляется нѣсколько кристалловъ; количество кристалловъ постепенно увеличивается и минутъ черезъ 10—15 почти вся жидкость превращается въ плотную красновато-желтую кристаллическую массу; послѣ промыванія бромистымъ этиломъ кристаллы принимаютъ свѣтло-желтый цвѣтъ. Если бромистаго этила взятъ избытокъ въ сравненіи съ указаннымъ количествомъ, изъ полученнаго послѣ прибавленія C_2H_5Br раствора кристаллы выдѣляются гораздо медленнѣе и значительная часть жидкости остается не затвердѣвшей.

То же кристаллическое соединеніе можно получить и другимъ, еще болѣе удобнымъ способомъ. Къ насыщенному раствору $AlBr_3$ въ CS_2 приливается растворъ брома въ C_2H_5Br. Составныя части берутся въ пропорціяхъ, соотвѣтствующихъ формуламъ $AlBr_3$, Br_2, C_2H_5Br. Отъ прибавленія первыхъ порцій бромоэтильнаго раствора брома получается легкоподвижное темнокрасное масло; при дальнѣйшемъ приливаніи происходитъ разогрѣваніе, которое становится весьма замѣтнымъ, если прилить сразу большое количество раствора брома; реакція совершается спокойно, если вещества смѣшиваются постепенно, при охлажденіи колбочки ледяной водою. Уже при смѣшиваніи растворовъ изъ масла начинаютъ выдѣляться кристаллы; охлажденіе и взбалтываніе ускоряетъ ихъ появленіе. По истеченіи нѣкотораго времени содержимое колбочки застываетъ въ плотную

[1]) Тамъ же, 92.

кристаллическую массу, надъ которой остается лишь весьма небольшой слой легкоподвижной жидкости, состоящей, главнымъ образомъ, изъ CS_2. Чѣмъ лучше охлажденіе, тѣмъ скорѣе совершается это превращеніе въ кристаллическую массу.

Полученіе и промываніе бромистымъ этиломъ удобнѣе всего вести въ конической колбочкѣ для отсасыванія; послѣ промыванія кристалловъ колбочка соединяется съ насосомъ для разрѣженія воздуха, C_2H_5Br испаряется и вещество получается въ видѣ сухого желтаго кристаллическаго порошка. Такимъ образомъ, полученіе и очищеніе вещества производится въ одномъ и томъ же сосудѣ, что весьма важно, такъ какъ описанное соединеніе легко разлагается влагой воздуха. Промываніе бромистымъ этиломъ сопряжено съ неизбѣжной потерей вещества, влѣдствіе значительной растворимости кристалловъ въ C_2H_5Br: при опредѣленіи растворимости по способу Алексѣева (въ запаянной трубочкѣ) оказалось, что около 36° въ C_2H_5Br растворяется почти равное по вѣсу количество кристалловъ. При медленной кристаллизаціи изъ раствора въ C_2H_5Br вещество можно получить въ видѣ призматическихъ красноватыхъ кристалловъ. Кристаллизацію изъ C_2H_5Br можно примѣнять и для очищенія вещества, но при этомъ слѣдуетъ имѣть въ виду, что растворы разлагаются, какъ при нагрѣваніи, такъ и при перемѣщеніи изъ одного сосуда въ другой. Кристаллы растворимы также въ сухомъ эфирѣ; отъ CS_2 замасливаются.

Чистое вещество плавится въ запаянномъ капиллярѣ при 69°—71° въ розовую жидкость, по всей вѣроятности, съ разложеніемъ, такъ какъ даже при болѣе низкой температурѣ кристаллы окрашиваются въ розовый цвѣтъ.

Анализы [1])

1) Разложено водой 0,6868 гр. вещества. Получено 0,0630 гр. Al_2O_3, что составляетъ 4,85% Al.

2) Разложено водой 0,8834 гр.; получено 0,0796 гр. Al_2O_3 (4,77%).

3) По способу Каріуса изъ 0,8156 гр. вещества получено 1,0176 гр. AgBr (78,11%).

4) Сожженіе съ платинированнымъ асбестомъ, по способу Цулковскаго: взято 0,2801 гр.; получено 0,5149 гр. AgBr (78,23%).

5) По способу Каріуса изъ 0,8215 гр. вещества получено 1,5173 гр. AgBr (78,59% Br).

---

[1]) При анализахъ по способу Каріуса требуется продолжительное и сильное нагрѣваніе. Для опредѣленія сѣры приходилось нагрѣвать болѣе 12 часовъ, доводя температуру до 300°.

6) По тому же способу изъ 0,5933 гр. вещества получено 0,4253 гр. $BaSO_4$ 9,84% S).

7) По тому же способу изъ 0,3818 гр. вещества получено 0,2851 гр. $BaSO_4$ (10,26% S).

8) Сожженіе съ $PbCrO_4$ и PbO_2. Навѣска 0,5993; получено H_2O 0,0492 гр. CO_2 0,1267 гр.; (H 0,92%; C 5,77%).

Найдено въ процентахъ.	Вычислено по формулѣ $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ (= $AlBr_6C_3S_2H_5$).
Al 4,85; 4,77;	4,43
Br 78,11; 78,23; 78,59;	78,39
S 9,84; 10,26;	10,48
C 5,77;	5,88
H 0,92;	0,82

На основаніи аналитическихъ данныхъ составъ комплекснаго соединенія выражается формулой $AlBr_6C_3S_2H_5 = AlBr_3.C_2H_5Br.Br_2.CS_2$. Въ такомъ случаѣ реакціямъ полученія соотвѣтствуютъ слѣдующія уравненія:

(1-й способъ) $Al_2Br_6Br_4CS_2 + 2C_2H_5Br + CS_2 = 2[AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2]$;
(2-й способъ) $AlBr_3 + Br_2 + C_2H_5Br + CS_2 = [AlBr_3.Br_2.C_2H_5Br.CS_2]$

Оба способа полученія даютъ почти теоретическіе выходы, какъ видно уже изъ того, что смѣсь введенныхъ въ реакцію растворовъ почти сполна затвердѣваетъ въ кристаллическую массу, состоящую изъ комплекснаго соединенія $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$. Побочныхъ продуктовъ реакціи не наблюдалось; окрашиваніе закристаллизовавшагося вещества въ красный цвѣтъ происходитъ, по всей вѣроятности, отъ разогрѣванія во время реакціи или отъ небольшого избытка брома; чѣмъ осторожнѣе ведется реакція, тѣмъ желтѣе получаются кристаллы. При полученіи по 1-ому способу, изъ пропитаннаго сѣроуглеродомъ масла, количество введеннаго въ реакцію комплекса $Al_2Br_6Br_4CS_2$ вычисляется по количеству брома, прилитаго къ раствору $AlBr_3$ для полученія $Al_2Br_6Br_4CS_2$.

Если дѣйствовать бромистымъ этиломъ на чистое, освобожденное отъ CS_2, вещество $Al_2Br_6BrCS_2$, получается растворъ, изъ котораго также выдѣляются кристаллы $AlBr_3Br_2C_2H_5Br_4CS_2$, но въ небольшомъ количествѣ; отъ прибавленія CS_2 количество кристалловъ замѣтно увеличивается; такимъ образомъ, для полноты реакціи необходимо присутствіе CS_2, что вполнѣ согласно съ приведеннымъ выше уравненіемъ. При второмъ способѣ полученія почти полное превращеніе растворовъ въ кристаллическую массу наблюдается лишь въ томъ случаѣ, когда $AlBr_3$, Br и C_2H_5Br берутся въ пропорціяхъ, соотвѣтствующихъ установленной анализами формулѣ

$AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$, въ противномъ случаѣ кристалловъ выдѣляется меньше; такъ, напримѣръ, если взять брома или $AlBr_3$ вдвое меньше, чѣмъ требуется по формулѣ, значительная часть раствора остается въ жидкомъ состоянiи.

Минимальное количество CS_2, которое можно ввести въ реакцiю при полученiи по 2-му способу, опредѣляется тѣмъ условiемъ, чтобы растворъ $AlBr_3$ былъ насыщенный. При опредѣленiи растворимости по способу Алексѣева оказалось, что около 34° въ 0,3383 гр. CS_2 растворяется 0,9378 гр. $AlBr_3$, слѣдовательно, въ насыщенномъ при 34° растворѣ на 1 часть $AlBr_3$ приходится 0,36 частей CS_2; для обыкновенной комнатной температуры, при которой происходитъ приготовленiе растворовъ для опыта, это отношенiе должно быть еще больше; между тѣмъ, по формулѣ реакцiи одной части $AlBr_3$ соотвѣтствуетъ 0,28 частей CS_2. Такимъ образомъ, съ насыщеннымъ растворомъ $AlBr_3$ вводится нѣкоторый избытокъ CS_2, вслѣдствiе чего, по всей вѣроятности, и остается небольшой слой CS_2 надъ закристаллизовавшейся массой; при этомъ, конечно, часть CS_2 можетъ механически удерживаться затвердѣвающимъ веществомъ.

Второй изъ указанныхъ способовъ полученiя удобнѣе и выгоднѣе перваго. При предварительномъ полученiи комплекса $Al_2Br_6Br_4CS_2$, чтобы избѣжать образованiя осадка $AlBr_3Br_4CS_2$, приходится брать $AlBr_3$ вдвое болѣе теоретическаго; по окончанiи реакцiи избытокъ $AlBr_3$ остается въ слитомъ съ масла сѣроуглеродномъ растворѣ и въ дальнѣйшемъ полученiи комплекса $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ никакого участiя не принимаетъ; между тѣмъ при второмъ способѣ полученiя весь $AlBr_3$ входитъ въ реакцiю.

Для изслѣдованныхъ мною прежде комплексныхъ соединенiй $Al_2Br_6CS_2Br_4$ и $AlBr_3CS_2Br_4$ наблюдалась слѣдующая реакцiя:

$$Al_2Br_6CS_2Br_4 + CS_2 + 2Br_2 = 2[AlBr_3Br_4CS_2]$$

Сравнивая формулу $AlBr_3C_2H_5BrBr_2CS_2$ съ формулой изслѣдованнаго М. И. Коноваловымъ комплекса $(AlBr_3C_2H_5Br)_2CS_2$, легко видѣть, что при помощи аналогичной реакцiи, т. е. присоединенiемъ группы CS_2Br_4, послѣднiй комплексъ превратился бы въ вещество одинаковаго состава съ первымъ:

$$(AlBr_3C_2H_5Br)_2CS_2 + CS_2 + 2Br_2 = 2[AlBr_3C_2H_5BrBr_2CS_2]$$

Въ виду этого я испыталъ дѣйствiе брома и сѣроуглерода на комплексъ $(AlBr_3C_2H_5Br)_2CS_2$, приготовленный по способу М. И. Коновалова [1]). Оказалось, что бромъ растворяется въ комплексномъ

[1]) См. Ж. Р. Х. О., 30, (*1898*), 12.

соединеніи безъ признаковъ реакціи, какъ это наблюдалось мною для комплекса $Al_2Br_6CS_2Br_4$; прибавленіе же брома вмѣстѣ съ сѣроуглеродомъ вызываетъ реакцію съ образованіемъ осадка, который, однако, не представляетъ описаннаго въ этой статьѣ соединенія; дальнѣйшее же изслѣдованіе этой реакціи, само собой понятно, не можетъ входить въ область моей работы.

II.

Брошенные въ воду при обыкновенной комнатной температурѣ, кусочки кристаллической массы сначала краснѣютъ, затѣмъ замасливаются; вода окрашивается въ желтый цвѣтъ и слегка нагрѣвается. Получившееся масло содержитъ еще значительное количество Al; полное разложеніе происходитъ только послѣ продолжительнаго взбалтыванія съ водою. Разложеніе совершается энергичнѣе, если сыпать въ воду мелкій кристаллическій порошокъ; если бросить въ воду сразу большое количество кристалловъ, происходитъ бурная реакція съ сильнымъ разогрѣваніемъ и выдѣленіемъ паровъ брома; вода окрашивается въ красный цвѣтъ. Иногда, при медленной кристаллизаціи на холоду, комплексъ получается въ видѣ твердой, почти каменистой массы; такая плотная масса при сохраненіи подъ водою даже въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ подвергается лишь весьма неполному разложенію: по всей вѣроятности, вещество покрывается сверху слоемъ гидрата окиси алюминія, препятствующимъ дальнѣйшему разложенію; при 0° разложеніе совершается также чрезвычайно медленно. Такимъ образомъ, соединеніе $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ по отношенію къ водѣ оказывается гораздо прочнѣе соединеній $Al_2Br_6Br_4CS_2$ и $AlBr_3Br_4CS_2$, которыя, если не принять особыхъ мѣръ осторожности, бурно разлагаются водою.

Продуктъ разложенія водою комплекса $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ представляетъ тяжелое темнокрасное масло, съ чрезвычайно рѣзкимъ, вызывающимъ слезы, запахомъ. Отдѣленное при помощи дѣлительной воронки отъ воднаго слоя, масло на воздухѣ дымитъ и бурѣетъ; при взбалтываніи съ эфиромъ часть масла растворяется; не растворившаяся часть свѣтлѣетъ и начинаетъ кристаллизоваться; замѣняя нѣсколько разъ эфиръ свѣжимъ, можно достигнуть почти полнаго превращенія не растворившейся части въ красные кристаллы. Отдѣленные окончательно отъ масла при помощи отсасывательной воронки, промытые тщательно эфиромъ и отжатые на

пористой глиняной пластинкѣ, кристаллы принимаютъ оранжево-красный цвѣтъ; они обладаютъ слабымъ запахомъ тіосоединеній, плавятся при 66° въ краснобурую жидкость, по всей вѣроятности, съ разложеніемъ. При нагрѣваніи кристаллы легко растворяются въ C_2H_5Br; изъ раствора въ C_2H_5Br вещество выдѣляется въ видѣ красивыхъ шелковистыхъ оранжевокрасныхъ иголочекъ. Въ эфирѣ кристаллы растворяются плохо, въ горячемъ спиртѣ довольно хорошо; съ бензоломъ и CS_2 замасливаются; на воздухѣ постепенно краснѣютъ, затѣмъ начинаютъ дымить и замасливаются; въ запаянныхъ пробиркахъ въ темномъ и прохладномъ мѣстѣ сохраняются безъ разложенія.

Анализы.

1) По способу Каріуса изъ 0,2700 гр. вещества получено 0,3423 гр. AgBr, что составляетъ 53,94% Br.
2) По тому же способу изъ 0,2877 гр. вещества получено 0,3689 гр. AgBr (54,57% Br).
3) Сожженіе съ платинированнымъ азбестомъ по способу Цулковскаго. Навѣска 0,2613 гр. Получено 0,4150 гр. $BaSO_4$ (21,31% S).
   Сожженія съ $PbCrO_4$ и PbO_2:
4) Навѣска 0,3895 гр. Получено 0,2783 CO_2 (19,49% C).
5) » 0,3271 » » 0,2312 CO_2 (19,28 » C) и 0,1156 H_2O (3,95% H).
6) » 0,3086 » » 0,2199 CO_2 (19,43 » C) и 0,1044 H_2O (3,76 » H).
7) » 0,2589 » » 0 1841 CO_2 (19,39 » C) и 0,0895 H_2O (3,84 » H).
8) » 0,8677 » » 0,6139 CO_2 (19,29 » C) и 0,2773 H_2O (3,55 » H).

	Найдено въ процентахъ.	Вычислено по формулѣ $CBr_2<^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$
S	21,31%	21,80
Br	53,94%; 54,57%;	54,37
C	19,49; 19,28; 19,43; 19,39; 19,29	20,40
H	3,95 3,76; 3,84; 3,55	3,43

Опредѣленіе углерода даетъ цифру ниже теоретической, быть можетъ, вслѣдствіе разложенія вещества. Но на основаніи всѣхъ анализовъ составъ кристалловъ выражается формулой $CBr_2<^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$.

Образованіе этого соединенія при разложеніи водою комплекса можно объяснить слѣдующей реакціей:

$$2[AlBr_3.C_2H_5Br.Br_2.CS_2]+aq=2AlBr_3.aq+CBr_2<^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}+[CS_2Br_4]$$

Образованіе $CBr_2<^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$ будетъ понятнѣе, если допустить, что необходимыя для его возникновенія двѣ частицы C_2H_5Br нахо-

*

дятся въ одной и той же молекулѣ комплекснаго соединенія, для котораго, въ такомъ случаѣ, придется принять удвоенную эмпирическую формулу:

$$Al_2Br_6.2C_2H_5Br.2CS_2.Br_4.$$

Выходы $CBr_2<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{smallmatrix}$ близки къ теоретическимъ, вычисленнымъ по приведенной выше формулѣ реакціи. Но та же формула показываетъ, что при разложеніи комплекса водою, кромѣ воднаго раствора $AlBr_3$ и вещества $CBr_2(SC_2H_5)_2$, должны получаться еще и другіе продукты вслѣдствіе отщепленія группы CS_2Br_4. При разложеніи водою комплексныхъ соединеній $Al_2Br_6CS_2Br_4$ и $AlBr_3CS_2Br_4$ входившая въ ихъ составъ группа CS_2Br_4 выдѣляется въ видѣ маслообразнаго вещества CS_2Br_4, легко переходящаго въ кристаллическій тритіобромидъ $C_2S_3Br_6$. Въ виду аналогичнаго состава и на основаніи уравненія реакціи, при разложеніи водою комплекса $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ можно было ожидать образованія того же вещества CS_2Br_4. Это предположеніе подтвердилось изслѣдованіемъ эфирнаго раствора, полученнаго при взбалтываніи съ эфиромъ первоначальнаго, маслообразнаго продукта разложенія водою: при испареніи эфира выдѣляется масло, легко переходящее въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и соединеніе CS_2Br_4, въ кристаллическій тритіобромидъ $C_2S_3Br_6$ съ т. пл. 125°. Слѣдовательно, выдѣляющееся при разложеніи водою масло представляетъ смѣсь CS_2Br_4 и $CBr_2<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{smallmatrix}$

Составъ комплекснаго соединенія, изслѣдованіе реакціи разложенія водою и аналитическія данныя даютъ основаніе думать, что выдѣлившійся при взбалтываніи съ эфиромъ кристаллическій продуктъ разложенія водою представляетъ діэтиловый эфиръ дибромдитіоугольной кислоты. Въ пользу этой формулы говоритъ также аналогія изслѣдованнаго комплекса съ комплексами М. И. Коновалова, которые при разложеніи водою образуютъ эфиры дитіоугольной кислоты. Что касается ожидаемой по формулѣ подвижности атомовъ брома, то она выражается какъ въ способности разлагаться на воздухѣ, такъ и въ отношеніи вещества къ ѣдкимъ щелочамъ и амміаку. Разлагаясь при храненіи въ открытомъ сосудѣ, вещество выдѣляетъ HBr (дымитъ) и образуетъ маслообразные продукты съ сильнымъ запахомъ тіосоединеній. Съ растворами ѣдкихъ щелочей кристаллы вступаютъ въ бурную реакцію съ сильнымъ разогрѣваніемъ; при этомъ выдѣляется NaBr (KBr) и маслообразные

продукты разложенія, перегоняющіеся въ широкихъ предѣлахъ температуры; есть фракція и около 200°, температуры, близкой къ температурѣ кипѣнія $CO\langle{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$, но выдѣлить послѣднее соединеніе въ чистомъ видѣ не удалось; повидимому, разложеніе ѣдкими щелочами представляетъ слишкомъ бурную и сложную реакцію, которая ведетъ къ образованію различныхъ тіосоединеній. При смѣшиваніи вещества съ спиртовымъ растворомъ NH_3 тотчасъ выдѣляется обильный осадокъ NH_4Br; реакція сопровождается разогрѣваніемъ; также энергично идетъ реакція разложенія крѣпкимъ воднымъ амміакомъ; какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ кромѣ NH_4Br получается желтое не закристаллизовывающееся масло съ сильнымъ запахомъ тіосоединеній.

Гораздо спокойнѣе происходитъ разложеніе 5°/₀ NH_3; получается блѣдножелтое масло, легко растворимое въ эфирѣ; изъ эфирнаго раствора выдѣляются кристаллы въ видѣ безцвѣтныхъ длинныхъ иголъ; чѣмъ чище взятое для реакціи вещество и чѣмъ медленнѣе производилось разложеніе, тѣмъ скорѣе происходитъ кристаллизація; иногда вещество выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ даже при самой реакціи, въ другихъ случаяхъ для выдѣленія кристалловъ требуется нѣсколько дней. Но и при разложеніи 5°/₀ амміакомъ почти всегда остается нѣкоторое количество масла, которое не кристаллизуется и обладаетъ рѣзкимъ запахомъ тіосоединеній. Отжатые на пористой глиняной пластинкѣ и перекристаллизованные изъ эфира, кристаллы обладаютъ лишь весьма слабымъ своеобразнымъ запахомъ; плавятся при 33°; легко растворимы въ C_2H_5Br, CS_2 и $(C_2H_5)_2O$, хорошо въ петролейномъ эфирѣ, хуже въ спиртѣ; въ крѣпкой соляной кислотѣ растворяются лишь въ незначительныхъ количествахъ, въ крѣпкой H_2SO_4 легко растворимы, съ крѣпкой HNO_3 даютъ вспышку. Растворъ въ HCl образуетъ съ $PtCl_4$ осадки, составъ которыхъ мѣняется въ зависимости отъ условій реакціи. При нагрѣваніи съ натристой известью выдѣляется газъ, (NH_3), при дѣйствіи котораго тотчасъ и совершенно ясно синѣетъ красная лакмусовая и чернѣетъ смоченная $HgNO_3$ бумажка.

Анализы.

1) Разложено по Каріусу 0,1494 гр. вещества. Получилось 0,4710 гр. $BaSO_4$, что соотвѣтствуетъ 43,29°/₀ S.
2) Сожженіе съ $PbCrO_4$; навѣска 0,1221 гр.; получилось 0,0860 H_2O, что соотвѣтствуетъ 7,88°/₀ H.

3) Сожженіе съ $PbCrO_4$; навѣска 0,1568 гр.; получилось 0,2322 гр. CO_2, что соотвѣтствуетъ 40,38°/₀ C.

Найдено въ процентахъ.	Вычислено по формулѣ $C(NH){<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5}$
S 43,29	42,96
C 40,38	40,20
H 7,88	7,44

При дѣйствіи NH_3 на $CBr_2{<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5}$ можно было ожидать такой реакціи:

$$CBr_2{<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5} + 3NH_3 = C(NH){<}{SC_2H_5 \atop SC_2H_5} + 2NH_4Br$$

Выходы не превышаютъ 50°/₀ теоретическихъ, вычисленныхъ по приведенному выше уравненію; незначительность выходовъ можно объяснить образованіемъ побочныхъ маслообразныхъ продуктовъ разложенія.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

О ненормальныхъ соляхъ пиридона и лутидона.

П. Петренко-Критченко и Ѳ. Стамоглу.

При дѣйствіи на лутидонъ фенилгидразина получается соотвѣтственный фенилгидразонъ.

Къ водному раствору лутидона былъ добавленъ эквивалентъ фенилгидразина, смѣсь подкислялась уксусной кислотой и была поставлена на нѣсколько часовъ на водяную баню. Послѣ нейтрализаціи содой и выпариванія, сухой остатокъ былъ извлеченъ спиртомъ, изъ котораго легко выдѣляются пластинчатые кристаллы фенилгидразона съ точкой плавл. 125°.

Кристаллы эти легко растворимы въ спиртѣ и водѣ.

0,1249 гр. вещества дали 21 куб. сант. N при 762 мм. и 19°.

Теорія для $C_{13}H_{15}N_3$.		Опытъ
N	19,7	19,3.

Это нормальная реакція этого кетона пиридиннаго ряда. Совсѣмъ другое происходитъ, если дѣйствовать на лутидонъ одной молекулой хлористоводороднаго гидроксиламина; происходитъ отня-

тіе лутидономъ отъ гидроксиламина соляной кислоты и получается ненормальная соль лутидона такого состава $(C_7H_9NO)_2HCl$.

Предъ нами очень рѣдкій примѣръ солей ненормальнаго типа. Между тысячами разнообразныхъ нормальныхъ солей, какъ рѣдкое исключеніе, встрѣчаются соли ненормальнаго состава такого же типа, какъ найденная нами.

Къ нимъ могутъ быть отнесены субгалоидныя соли серебра, калія, натрія и литія, нѣкоторыя соли азотистыхъ основаній [1]) и недавно открытыхъ пиронныхъ основаній [2]). Вещества эти плохо изслѣдованы и намъ казалось, что изученіе сравнительно прочныхъ и легко получаемыхъ солей лутидона можетъ представить нѣкоторый теоретическій интересъ.

Ненормальная соль лутидона была получена слѣдующими способами: дѣйствіемъ хлористоводороднаго гидроксиламина на лутидонъ.

Равныя количества лутидона и хлористоводороднаго гидроксиламина растворялись въ небольшомъ количествѣ воды. Послѣ нагрѣванія на водяной банѣ, слегка сгущенный растворъ выдѣляетъ пластинчатые кристаллы ненормальной соли. Полученные кристаллы плавятся при 247° и довольно легко растворяются въ спиртѣ и водѣ.

0,1068 гр. вещества дали 9,8 куб. сант. N при темп. 20° и 753 мм.
0,11 » » » 0,0574 AgCl.

	Теорія для $(C_7H_9NO)_2HCl$.	Опытъ.
N	9,9%	10,3%
Cl	12,5%	12,3%

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса дало слѣдующій результатъ:

0,6082 гр. вещества; вѣсъ воды 19,4, пониженіе темп. замерзанія 0,5°.

	Теорія для $(C_7H_9NO)_2HCl$.	Опытъ.
M	282	119

Описанная ненормальная соль можетъ быть также получена дѣйствіемъ хлористаго аммонія на лутидонъ.

Одну молекулу лутидона и $^1/_4$ мол. NH_4Cl растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и нагрѣваютъ 2 часа на водяной банѣ; при этомъ получается ненормальная соль лутидона и выдѣляется NH_3.

По окончаніи реакціи, растворъ выпариваютъ до-суха и извлекаютъ спиртомъ, изъ котораго выпадаютъ кристаллы ненормальной соли. Наконецъ, ненормальная соль лутидона была получена выпариваніемъ до кристаллизаціи 1 мол. лутидона и 1 мол. нормаль-

---

[1]) M. 6, 775; Lieb. Ann. 239, 240; Berl. Ber. 17, 196; Bull. 38, 124.
[2]) Chem. Soc. Journ. 77, 1114.

наго хлористоводороднаго лутидона. Эти кристаллы плавились также при 247°.

Опредѣленіе хлора въ продуктѣ реакціи дало слѣдующее:

0,1526 гр. вещества дали 0,0748 гр. AgCl

	Теорія для $(C_7H_9ON)_2HCl$.	Опытъ.
Cl	12,5%	12,2%

Итакъ, во всѣхъ этихъ случаяхъ получалась одна и та же ненормальная соль. Вещество это сравнительно прочно и безъ измѣненія можетъ быть выкристаллизовано изъ горячей воды; при дѣйствіи соды съ трудомъ переходитъ въ лутидонъ. Выпариваніемъ съ соляной кислотой распадается на двѣ частицы нормальнаго хлористоводороднаго лутидона. Попытка приготовить хлороплатинатъ этой ненормальной соли не увѣнчалась успѣхомъ, такъ какъ при этомъ происходитъ распадъ частицы на лутидонъ и хлороплатинатъ нормальнаго хлорида, который былъ узнанъ по опредѣленію Pt и по точкѣ плавленія.

0,104 гр. вещества дали 0,0306 гр. Pt.

	Теорія для $(C_7H_9NOHCl)_2\,PtCl_4$.	Опытъ.
Pt	29,5%	29,4%

Кромѣ описаннаго ненормальнаго хлористоводороднаго лутидона, нами были получены также ненормальныя бромистоводородная и іодистоводородная соли лутидона.

Послѣднія получались выпариваніемъ до кристаллизаціи смѣси одной молекулы лутидона съ одной молекулой соотвѣтствующей нормальной галоидоводородной соли лутидона.

Ненормальная бромистоводородная соль плавится при 250°; она, какъ и всѣ описанныя соли, легко растворима въ водѣ.

Опредѣленіе Br въ ненормальной бромистоводородной соли лутидона:

0,1629 гр. вещества дали 0,0940 гр. BrAg.

	Теорія для $(C_7H_9NO)_2HBr$.	Опытъ.
Br	24,4%	24,5%

Опредѣленіе J въ ненормальной іодистоводородной соли лутидона

0,1456 гр. вещества дали 0,0899 гр. AgJ.

	Теорія для $(C_7NH_9O)_2HJ$.	Опытъ.
J	33,9%	33,4%

Точка плавленія ненормальнаго іодида 235°.

Изъ ненормальнаго іодида легко можно приготовить поліiодидъ выпариваніемъ до кристаллизаціи смѣси ненормальнаго іодида и

іода въ алкогольномъ растворѣ. При этомъ получаются темно-бурые кристаллы, нерастворимые въ водѣ и легко растворимые въ спиртѣ, съ температурой плавленія 165°.

Опредѣленіе свободнаго J при помощи титрованія $Na_2S_2O_3$ въ полиіодидѣ:

	Теорія для $(C_7NH_9O)_2\,HJJ_2$.	Опытъ.
Свободнаго J .	40%	37,8%

Вѣроятно описанные нами способы полученія ненормальныхъ солей лутидона найдутъ примѣненіе и для другихъ слабыхъ основаній. Мы имѣли возможность примѣнить ихъ къ ближайшему гомологу лутидона — пиридону и здѣсь наша попытка увѣнчалась полнымъ успѣхомъ.

Точно также, какъ и при лутидонѣ, выпариваніемъ до кристаллизаціи смѣси 1 мол. нормальной галоидоводородной соли пиридона и 1 мол. пиридона мы получили ненормальныя хлористоводородную, бромистоводородную и іодистоводородную соли пиридона.

Всѣ эти соли легко растворяются въ водѣ и спиртѣ; кристаллизуются съ 1 мол. воды; точка плавленія хлорида около 110°, бромида 112° и іодида 140°.

Анализъ ненормальной хлористоводородной соли пиридона:

0,099 гр. вещества дали 0,0569 Ag Cl
0,1795 » » потеряли при сушкѣ 0,0132 H_2O.

	Теорія для $(C_5H_5NO)_2HCl+H_2O$	Опытъ.
Cl . .	14,5%	14,2%
H_2O .	7,36%	7,3%

Анализъ ненормальной бромистоводородной соли пиридона:

0,1580 гр. вещества дали 0,1010 Ag Br.
0,1150 » » потеряли при сушкѣ 0,0078 H_2O.

	Теорія для $(C_5H_5NO)_2\,HBr+H_2O$.	Опытъ.
Br . .	27,6%	27,2%
H_2O .	6,2%	6,7%

Анализъ ненормальной іодистоводородной соли пиридона:

0,1078 гр. вещества дали 0,0748 гр. JAg.
0,1140 » » потеряли при сушкѣ 0,0062 гр. H_2O.

	Теорія для $(C_5H_5NO)_2HJ+H_2O$.	Опытъ.
J	37,7%	37,5%
H_2O . .	5,3%	5,4%

Намъ кажется, что свойства и составъ какъ найденныхъ нами, такъ и открытыхъ другими, ненормальныхъ солей органическихъ основаній наиболѣе просто объясняется діаммонійной формулой строенія этихъ веществъ.

Напримѣръ, ненормальныхъ солямъ пиридона можно придать слѣдующую формулу:

```
       CO            CO
  CH/    \CH    CH/    \CH
    ||    ||      ||    ||
  CH      CH    CH      CH
     \  /           \  /
      NH ————————— NH
      |             |
      H             Cl
```

Въ этой формулѣ одинъ аммонійный остатокъ играетъ роль щелочной группы, другой—кислотной; слабо выраженный противоположный характеръ этихъ группъ объясняетъ непрочность этихъ соединеній и легкій переходъ въ нормальныя соли.

Въ нашей лабораторіи предприняты опыты для провѣрки выставленной гипотезы.

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

Дробное сожиганіе метана и водорода по способу Кл. Винклера.

К. В. Харичкова.

Въ предыдущихъ нашихъ докладахъ о пользованіи методомъ Винклера при анализѣ газовыхъ смѣсей были разобраны двѣ комбинаціи: 1) водородъ и изопентанъ и 2) водородъ и окись углерода. Теперь остается выяснить условія горѣнія смѣсей водорода и метана, каковая комбинація является наиболѣе простой и не возбуждающей никакихъ сомнѣній въ выполнимости при ней метода Винклера.

Опытовъ сожиганія взятыхъ въ различныхъ пропорціяхъ метана и водороднаго газа выполнено по моимъ указаніямъ въ лабораторіи очень много, причемъ оказалось, что во всѣхъ случаяхъ сожиганіе водорода полное, но образованіе нѣкотораго количества углекислоты неизбѣжно даже при незначительномъ содержаніи водорода. Вотъ нѣкоторые изъ наиболѣе характерныхъ опытовъ. Температура горѣнія была 90°.

1) Водорода 5 куб. сант., кислорода 70 к. с., метана 25 к. сант. Общее уменьшеніе объема 15 куб. сант., количество углекислоты 4,4 куб. сант.—соотѣтств. 6,2% метана.

2) Водорода 5 куб. сант., метана 40 куб. сант., кислорода 55 куб. сант. При 90° С. объемъ газовой смѣси уменьшился на 22 к. сант., а углекислоты оказалось 10 к. сант., что соотвѣтствуетъ 25% сгорѣвшаго метана.

Словомъ оказывается, что водородъ способенъ понижать температуру горѣнія смѣшаннаго съ нимъ метана, который въ значительной массѣ, какъ оказывается, сгораетъ даже при 90° С. Такое обстоятельство нѣтъ основанія объяснять условіями контакта. Объясненіе возможно болѣе простое: хотя водородъ имѣетъ низшую температуру горѣнія, чѣмъ метанъ, но пирометрическій эффектъ горѣнія его весьма значителенъ и болѣе чѣмъ достаточенъ для воспламененія метана. Отсюда вытекаетъ невозможность раздѣленія водорода и метана дробнымъ сожиганіемъ, даже въ случаѣ если содержаніе послѣдняго превышаетъ содержаніе водорода въ 5—8 разъ.

Мы полагаемъ, что методъ Винклера можетъ имѣть примѣненіе въ одномъ лишь ограниченномъ случаѣ, именно если отношеніе метана къ водороду значительно. Въ этомъ случаѣ горѣніе водорода бываетъ полное и количество сгорѣвшаго метана можно точно разсчитать на основаніи измѣренія образовавшейся углекислоты. Все-таки способъ дробнаго сожиганія, на основаніи сказаннаго выше, слѣдуетъ признать въ принципѣ неправильнымъ, а такъ какъ пропитывающій азбестъ металлическій палладій съ теченіемъ времени теряетъ свое окислительное дѣйствіе [1],—то этотъ способъ представляется не столь заманчивымъ въ виду необходимости мѣнять трубку съ палладіевымъ азбестомъ. Наиболѣе точнымъ и единственно удобнымъ методомъ остается поглощеніе водорода губчатымъ палладіемъ по способу, описанному Гемпелемъ въ его книгѣ Gasanalytische Methoden, съ тѣми лишь измѣненіями, что нѣтъ необходимости вести поглощеніе при температурѣ 120° С., такъ какъ оно имѣетъ мѣсто и при низшихъ температурахъ [2].

---

[1]) Этотъ фактъ подтверждаетъ взглядъ Гемпеля и другихъ авторовъ на «дробное сожиганіе» какъ на реакцію обыкновеннаго окисленія съ участіемъ окиси палладія, а не какъ на каталитическую реакцію, въ виду того, что послѣ израсходованія всей окиси палладія окислительная способность массы является исчерпанной.

[2]) Къ крайнему сожалѣнію относительно минимальной температуры поглощенія водорода палладіемъ имѣются крайне сбивчивыя указанія въ литературѣ. По моей просьбѣ, однимъ изъ моихъ сотрудниковъ сдѣлано 2 опыта: 10 куб. сант. водорода и 40 к. снт. метана пропускались черезъ губчатый палладій при 70° и 100° С. Въ обоихъ случаяхъ поглощеніе полное. Въ виду дороговизны палладія все-таки желательно разработать другой способъ поглощенія водорода.

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

Объ анализѣ горючаго газа, выдѣляющагося среди Каспійскаго моря, близъ Бакинской бухты.

К. В. Харичкова.

Горючій газъ, выдѣляющійся со дна Каспійскаго моря вблизи Баилова мыса (такъ называемые морскіе огни), до сихъ поръ никѣмъ не былъ изслѣдованъ. Между тѣмъ выдѣленіе газа въ столь обильномъ количествѣ, какъ въ этомъ мѣстѣ Каспійскаго моря, представляетъ одно изъ замѣчательныхъ и рѣдкихъ явленій природы. Не даромъ же морскіе огни пользуются пресловутой и, можно сказать, всемірной извѣстностью.

Операція взятія пробъ «морского газа»—не изъ легкихъ. Выдѣляясь хотя въ предѣлахъ ограниченной площади, но спорадически, онъ требуетъ примѣненія сборныхъ воронокъ весьма значительнаго діаметра. Я пользовался для собиранія обыкновенной бутылкой съ вложенной въ нее воронкой. Весь приборъ вдвигался поглубже въ воду и послѣ наполненія газомъ (этотъ моментъ можно было приблизительно замѣтить по измѣненію въ вѣсѣ) осторожно вынимался и бутылка закупоривалась, а затѣмъ заливалась парафиномъ. Немедленно по доставкѣ въ лабораторію всѣ пробы изслѣдовались.

При всѣхъ этихъ предосторожностяхъ очень трудно было избѣжать примѣшиванія воздуха къ газу въ виду неизбѣжнаго вспѣниванія, производимаго движеніемъ лодки. По всѣмъ вѣроятіямъ, воздухъ засасывался также благодаря водовороту, производимому выдѣленіемъ газа. Неизбѣжно было поэтому при вычисленіи результатовъ анализа разсчитать количество воздуха на основаніи опредѣленія кислорода и сдѣлать соотвѣтствующую поправку.

Болѣе чистую пробу газа можно было бы получить изъ болѣе значительной глубины, что потребовало бы специальнаго и очень сложнаго прибора. Само собой разумѣется, что взятіе пробъ газа съ моря возможно только при тихой погодѣ и отсутствіи волненія.

Пробы газа изъ двухъ пунктовъ показали при обработкѣ соотвѣтствующими реагентами полное отсутствіе обычныхъ примѣсей натуральнаго газа—углекислоты, окиси углерода и непредѣльныхъ углеводородовъ (бромъ и сѣрная кислота ничего не поглотили). Во-

дорода также не оказалось [1]). Примѣсь кислорода (изъ воздуха) на основаніи поглощенія виннокислой закиси желѣза оказалась въ обоихъ образцахъ весьма значительной. Остатокъ отъ этого поглощенія былъ изслѣдованъ эвдіометрически. При этомъ оказалось:

Въ 1-й пробѣ газа (въ болѣе отдаленномъ мѣстѣ) кислорода	1,8
Во 2-й » » (въ ближнемъ пунктѣ) »	4,9
Послѣ взрыва съ кислородомъ въ эвдіометрѣ 8,6 к. сант. 2-го газа сокращеніе объема было	14,2
Углекислоты	5,4

Это соотношеніе показываетъ, что изслѣдованный газъ не содержитъ другихъ углеводородовъ, кромѣ метана.

Первый газъ обработанъ тѣмъ же способомъ въ эвдіометрѣ, но безъ предварительнаго поглощенія кислорода въ отдѣльной пробѣ.

При 14 объемахъ газа общее сокращеніе объема было 36,55, слѣд. метана $\frac{36{,}55}{3} = 12{,}2 = 87{,}02\%$.

Сопоставляя результаты анализа обоихъ газовъ, будемъ имѣть:

	Метана.	Кислорода.	Азота (разность).	По перечисленіи кислорода и азота въ пропорціи содержанія въ воздухѣ или воздуха.
1-й газъ . .	87,02%	1,08%	11,18%	8,57%
2-й » . .	73	4,9	22,1	23,3

Такъ какъ азота оказывается больше, чѣмъ требуется по составу воздуха, т. е. въ отношеніи 21 : 79, то часть азота очевидно находится въ свободномъ состояніи. Перечисляя эти результаты на газъ, не содержащій воздуха, будемъ имѣть:

	Метана.	Азота.
1-й газъ	96,28	3,72
2-й »	95,17	4,83

Итакъ, мы можемъ теперь сдѣлать слѣдующіе выводы относительно состава газа изъ морскихъ огней: 1) онъ состоитъ главнымъ образомъ изъ метана (болотнаго газа); 2) въ различныхъ пунктахъ выдѣленія газъ оказывается почти тождественнымъ; 3) въ обѣихъ пробахъ газъ содержитъ негорючій остатокъ.

Въ трудной и крайне кропотливой операціи взятія пробъ мнѣ оказывали содѣйствіе студенты гг. Саломе (Спб. унив.) и Волоховичъ (Кіевск. полит. инст.), которымъ, пользуясь случаемъ, считаю долгомъ выразить благодарность.

---

[1]) Проба на водородъ производилась губчатымъ палладіемъ по способу Гемпеля.

О экстраполяціи точки плавленія химически однороднаго вещества на основаніи измѣреній по изобарамъ объемовъ вблизи точки плавленія.

Валентины Соболевой.

Температурой плавленія вещества называютъ ту температуру, при которой химически однородное расплавленное вещество находится при данномъ давленіи въ равновѣсіи съ кристаллами.

Такъ какъ примѣси постороннихъ веществъ въ препаратѣ, если только онѣ не образуютъ съ кристаллами твердаго раствора, всегда понижаютъ эту температуру равновѣсія, то, конечно, точка плавленія вполнѣ зависитъ отъ чистоты препарата, и чѣмъ меньше примѣсей содержитъ препаратъ, тѣмъ выше обыкновенно является его температура плавленія.

Чтобы очистить препаратъ, его обыкновенно подвергаютъ многократной перекристаллизаціи, до тѣхъ поръ, пока температура плавленія не перестанетъ измѣняться.

Точки плавленія для одного и того же препарата у разныхъ авторовъ разнятся часто на нѣсколько градусовъ другъ отъ друга и, если мы даже отдадимъ предпочтеніе самымъ высокимъ изъ даваемыхъ точекъ плавленія, относящимся, по всей вѣроятности, къ самымъ однороднымъ препаратамъ, мы всеже остаемся въ сомнѣніи, есть ли эта точка плавленія въ самомъ дѣлѣ предѣльная, принадлежащая идеально чистому веществу.

Чтобы опредѣлить точку плавленія какого-либо вещества, приходится обыкновенно повторять кропотливую работу очистки продажнаго препарата перекристаллизаціей. При такой работѣ количество взятаго вещества часто настолько уменьшается, что мы принуждены останавливаться тамъ же, гдѣ прекратили очистку препарата наши предшественники.

Для контроля химической однородности изслѣдуемаго препарата, а также для опредѣленія точки плавленія идеально чистаго вещества на нечистомъ препаратѣ, профессоръ Тамманъ предложилъ мнѣ слѣдующій способъ.

Если мы представимъ себѣ графически процессъ плавленія вещества, отмѣчая измѣненіе объема на оси ординатъ и измѣненіе температуры на оси абсциссъ, то для абсолютно чистаго вещества

мы получаемъ на діаграммѣ кривую (1, 1, 1), гдѣ при одной опредѣленной температурѣ T_0 будетъ плавиться все взятое количество вещества (рис. 1).

Отъ прибавленія нѣкотораго количества примѣси это же вещество будетъ плавиться уже не при одной опредѣленной температурѣ, а въ цѣломъ температурномъ интервалѣ; измѣненіе объема при плавленіи также будетъ происходить въ предѣлахъ этого интервала, что можно видѣть (для двухъ различныхъ количествъ примѣси) на кривыхъ (2, 2, 2) и (3, 3, 3) той же діаграммы.

Чтобы довольно точно опредѣлить для чистаго вещества измѣненіе объема при плавленіи, проводимъ прямую черезъ 2 точки g и d (см. рис. 1), при которыхъ все вещество еще вполнѣ на-

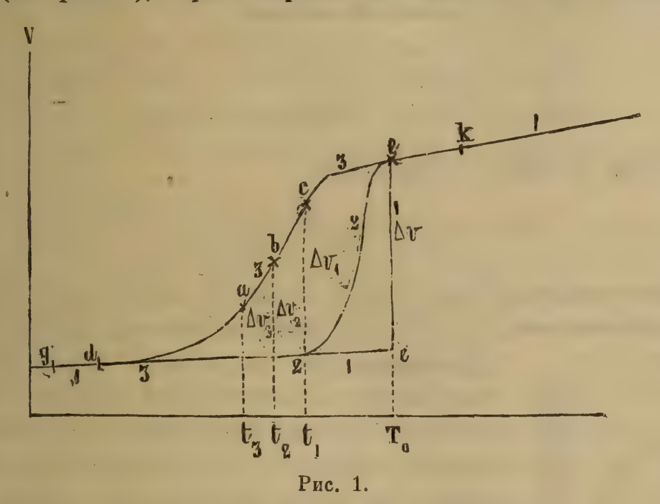


Рис. 1.

ходится въ кристаллическомъ видѣ, и то же самое повторяемъ для точекъ e и h, гдѣ вещество уже вполнѣ расплавлено. Перпендикуляръ, опущенный съ одной линіи на другую, вблизи точки плавленія чистаго вещества T_0, опредѣляетъ для этого вещества измѣненіе объема при плавленіи ΔV.

Точность такого опредѣленія въ цѣляхъ этой работы является совершенно достаточной.

Кривая (3, 3, 3) принадлежитъ, какъ было сказано, химически неоднородному веществу. Для любой изъ точекъ на этой кривой, въ которой вещество находится частью въ кристаллическомъ, частью въ расплавленномъ видѣ, мы можемъ опредѣлить концентрацію примѣсей, при которой расплавленное вещество при извѣстной температурѣ находится въ равновѣсіи съ кристаллами.

Предполагая, что примѣси не образуютъ съ кристаллами твердаго раствора и концентрація ихъ, когда все вещество расплавлено, равна x, мы имѣемъ при температурахъ t_1, t_2 и t_3 соотвѣтственныя концентраціи

$$x\frac{\Delta v}{\Delta v_1},\ x\frac{\Delta v}{\Delta v_2}\ \text{и}\ x\frac{\Delta v}{\Delta v_3}.$$

Положимъ, что истинная точка плавленія взятаго вещества лежитъ при нѣкоторой извѣстной температурѣ T_0, тогда соотвѣтственное пониженіе температуры плавленія для каждой концентраціи будетъ T_0-t_1, T_0-t_2 и T_0-t_3.

Предполагая, что пониженіе температуры плавленія пропорціонально концентраціи примѣсей, имѣемъ:

$$\frac{T_0-t_1}{x\dfrac{\Delta v}{\Delta v_1}}=\frac{T_0-t_2}{x\dfrac{\Delta v}{\Delta v_2}}=\frac{T_0-t_3}{x\dfrac{\Delta v}{\Delta v_3}}=\ldots\ldots\ldots\ldots\ const.$$

Отсюда искомая T_0 равняется:

$$T_0=\frac{\Delta v_1.\ t_1-\Delta v_2.\ t_2}{\Delta v_1-\Delta v_2}$$

Такъ какъ, опредѣляя такимъ способомъ температуру плавленія, мы предполагаемъ, что: 1) пониженіе температуры плавленія идетъ пропорціонально возрастанію концентраціи, 2) температура во всей системѣ является одинаковой и 3) расплавленное вещество въ каждый данный моментъ во всей системѣ находится въ равновѣсіи съ кристаллами, мы должны и опыты производить въ соотвѣтственныхъ условіяхъ. Дилатометръ, въ которомъ производились опыты, изображенъ на рис. 2.

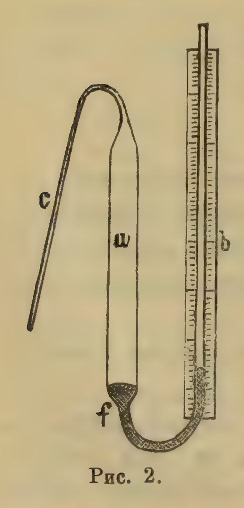


Рис. 2.

Для того, чтобы концентрація и температура во всемъ приборѣ были равномѣрны, необходимо, чтобы во время производства опыта вещество хорошо перемѣшивалось. Этого можно достигнуть, если передвигать съ помощью двухъ нитей дилатометръ такъ, чтобы часть ртути переливалась въ колѣно *a* прибора. Чтобы расплавленное вещество не могло попасть въ колѣно *b*, въ приборѣ у *f* помѣщенъ пучокъ тонкой желѣзной проволоки, который, образуя для ртути массу капилляровъ, препятствуетъ излишку ея выли-

ваться въ колѣно *a*. Болѣе широкая трубка *a* діаметромъ 5,0 мм. имѣетъ около 5 сант. длины и оканчивается оттянутымъ и опущеннымъ внизъ капилляромъ *c*.

Для наполненія прибора испытуемымъ веществомъ его сначала весь наполняютъ ртутью, всасывая ее съ помощью надѣтой на колѣно *b* резиновой трубочки черезъ капилляръ *c* и затѣмъ, опустивъ капилляръ въ пробирку съ расплавленнымъ предварительно веществомъ такимъ образомъ, чтобы по возможности весь приборъ былъ погруженъ въ ту же ванну, которая служила для расплавленія препарата, всасываютъ около 1 грамма вещества. Послѣ этого вещество въ приборѣ нѣсколько разъ закристаллизовываютъ и снова расплавляютъ, чтобы освободить по возможности отъ раствореннаго въ немъ воздуха. При послѣдней кристаллизаціи, послѣ которой уже будетъ производиться самый опытъ, необходимо слѣдить, чтобы вещество начинало выкристаллизовываться въ верхней части прибора. Послѣ этого острымъ пламенемъ отпаиваютъ возможно короче капилляръ *c*.

Для производства самаго опыта приборъ, закрывъ предварительно пробкой или отрѣзкомъ резиновой трубки колѣно *b*, на двухъ нитяхъ опускаютъ въ ванну, вблизи помѣщеннаго термометра съ передвижной шкалой, предварительно установленной по нормальному термометру, и постепенно начинаютъ, при постоянномъ размѣшиваніи съ помощью водяной турбины, поднимать температуру ванны. Поднятіе температуры необходимо производить равномѣрно и очень медленно, особенно при начавшемся плавленіи, т. к. иначе получается неправильный ходъ кривой и невѣрные результаты. При этомъ все время опыта отмѣчаютъ температуру и соотвѣтственное состояніе ртути на шкалѣ въ колѣнѣ *b* прибора.

Чтобы построить діаграмму, необходимо чтобы было извѣстнымъ положеніе по крайней мѣрѣ 7 точекъ, соотвѣтствующихъ на діаграммѣ (рис. 1) точкамъ *g* и *d*, затѣмъ точкамъ *a*, *b* и *c* на части кривой, указывающей измѣненіе объема при плавленіи, и, наконецъ, точкамъ *e* и *h*.

Медленно поднимающуюся температуру удерживаютъ постоянно въ трехъ моментахъ: когда расплавлена половина вещества, затѣмъ нѣсколько больше половины и, наконецъ, когда расплавлено почти все вещество. При этомъ съ помощью нитей отъ времени до времени передвигаютъ приборъ такъ, чтобы ртуть переливалась въ колѣно *a*.

Полученныя данныя графически записываются и по нимъ вычисляютъ искомую T_0.

Такимъ способомъ была опредѣлена температура плавленія слѣдующихъ четырехъ веществъ: ортокрезола, дифениламина, нафталина и ванилина. Какъ примѣръ приведены лишь два опыта съ дифениламиномъ.

Дифиниламинъ. Продажный препаратъ.

Температура плавленія въ литературѣ 54° [1])

Кристаллизація изслѣдуемаго расплавленнаго препарата происходила въ предѣлахъ 52,4°—51,5°.

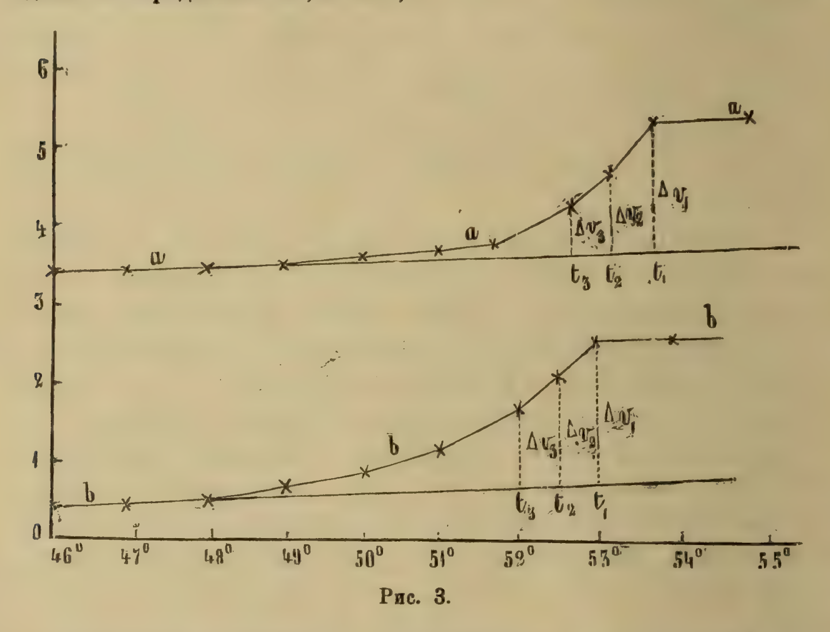


Рис. 3.

Температура плавленія, по опредѣленію въ капиллярной трубочкѣ, равняется 52,50°. Продолжительность опыта 1 часъ 15 мин. Температура была удержана постоянной при 52,7°, 53,2° и 53,7°.

Имѣемъ слѣдующую діаграмму (рис. 3 *a*), изъ которой получаемъ:

Δv_1 — 1,65 t_1 — 53,7°
Δv_2 — 1,10 t_2 — 53,2°
Δv_3 — 0,65 t_3 — 52,7°.

Производя вычисленія, имѣемъ:

---

[1]) Merz und Weith. Berl Ber. 6, 1511. *1873*.

$$T_0' = \frac{1{,}65 \,.\, 53{,}7 - 1{,}10 \,.\, 53{,}2}{1{,}65 - 1{,}10} = 54{,}69.$$

$$T_0'' = \frac{1{,}65 \,.\, 53{,}7 - 0{,}65 \,.\, 52{,}7}{1{,}65 - 0{,}65} = 54{,}35.$$

$$T_0''' = \frac{1{,}10 \,.\, 53{,}2 - 0{,}65 \,.\, 52{,}7}{1{,}10 - 0{,}65} = 53{,}93.$$

Средняя $T_0 = 54{,}32 \pm 0{,}26$.

Въ слѣдующихъ четырехъ опредѣленіяхъ получены температуры: 53,91 ± 0,28; 54,06 ± 0,31; 54,20 ± 0,33; 54,30 ± 0,26.

Чтобы провѣрить предположеніе, что примѣси посторонняго вещества въ препаратѣ при такомъ способѣ опредѣленія температуры плавленія не оказываютъ вліянія на получаемые результаты, для двухъ опытовъ былъ взятъ 1% растворъ нафталина въ дифениламинѣ. Температура плавленія этой смѣси при опредѣленіи въ капиллярѣ = 52,36°.

Температура замерзанія лежитъ между 51,80° — 50,70°.

Результаты одного изъ опытовъ видны на діаграммѣ № 2, *b*. Опытъ продолжался 2 ч. 10 м. Температура удержана постоянной при 52,0°, 52,5° и 53,0°.

Имѣемъ: Δv_1 — 1,85 t_1 — 53,0

Δv_2 — 1,45 t_2 — 52,5

Δv_3 — 1,00 t_3 — 52,0.

$T_0' = 54{,}82$

$T_0'' = 54{,}17$

$T_0''' = 53{,}60$

Средняя $T_0 = 54{,}19 \pm 0{,}41$.

Среднее изъ всѣхъ полученныхъ для дифениламина температуръ есть 54,09 ± 0,15.

Результаты всѣхъ произведенныхъ опытовъ можно видѣть изъ приводимой таблицы.

ВЕЩЕСТВО.	Температуры плавленія.				
	Въ литературѣ.	Температура замерзанія.	Опредѣленная въ капиллярѣ.	Графическій методъ.	Среднее.
Ортокрезолъ . .	30,0°	29,5—28,2	—	29,89; 30,21	30,05±0,16
Дифениламинъ .	54,0°	52,40—51,50	52,50	54,32; 54,02; 53,91; 54,06 54,20; 54,30; 53,76; 54,19	54,09±0,15
Нафталинъ . . .	80,06°	79,3—78,8	79,50	80,83; 81,13; 80,97	80,98±0,15
Ванилинъ. . . .	81,0°	78,10—76,90	76,90	81,50; 81,22; 81,06; 81,50	81,32±0,18

*

Изъ этой таблицы мы видимъ также, что при вышеизложенномъ способѣ, не смотря на то, что для изслѣдованія были взяты совершенно неочищенные препараты, кристаллизація которыхъ происходила въ температурномъ интервалѣ около 1°, лежащемъ значительно ниже, чѣмъ точки плавленія, указанныя въ литературѣ, полученныя температуры плавленія даже нѣсколько превышаютъ наиболѣе высокія точки плавленія.

Не требуя большихъ количествъ вещества,—такъ какъ размѣры прибора, сохраняя отношеніе частей, въ случаѣ необходимости могутъ быть еще значительно уменьшены, — способъ этотъ является пригоднымъ и для практическаго примѣненія, какъ контролирующій чистоту взятаго препарата и опредѣляющій вѣрную точку плавленія, независимо отъ находящихся въ препаратѣ примѣсей постороннихъ веществъ.

Юрьевъ. Августъ 1902 г.

Добавленіе къ замѣткѣ о гептанафтиленахъ.

В. В. Марковникова.

Послѣ отправки настоящей замѣтки [1]) въ редакцію я получилъ гептанафтиленъ съ вращеніемъ $[\alpha]_D = + 108°54'$. Такого высокаго вращенія для C_7H_{12} еще никѣмъ не наблюдалось. Углеводородъ полученъ въ бактеріологической лабораторіи однимъ изъ моихъ практикантовъ подъ наблюденіемъ Л. А. Чугаева по его способу изъ ксатогеноваго эфира β метилгексанола. Постоянство точки кипѣнія и столь высокое вращеніе указываютъ, повидимому, на однородность продукта. Я чрезвычайно признателенъ Л. А. Чугаеву за разрѣшеніе воспользоваться его прекраснымъ методомъ и за его личное участіе въ опредѣленіи нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ этого углеводорода.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **34**, 632.

Изъ органической и аналитической лабораторіи Московскаго университета.

О механизмѣ дегидратаціи ментола органическими кислотами [1]).

И. Целикова.

Въ прошломъ году Н. Д. Зелинскимъ и мной былъ полученъ съ помощью щавелевой кислоты цѣлый рядъ углеводородовъ, главнымъ образомъ циклическаго строенія, изъ соотвѣтствующихъ спиртовъ вторичнаго и третичнаго характера [2]). Желая улучшить качественно методъ, я попытался ближе вникнуть въ самый механизмъ реакціи, тѣмъ болѣе, что тѣ, кто примѣнялъ раньше щавелевую кислоту для дегидратаціи,—Валлахъ [3]), Байеръ [4]), Кальбаумъ [5]), Красускій [6]),—исключительно къ третичнымъ спиртамъ, совершенно не затронули механизма этой реакціи.

Было естественно предположить, что способность дегидратировать спирты не составляетъ особенность щавелевой кислоты, на что имѣется указаніе и въ патентѣ Кальбаума въ той формѣ, что винная, лимонная и фосфорная кислоты могутъ также дегидратировать третичный амиловый спиртъ [7]).

Мной были произведены опыты съ янтарной, винной, лимонной, фталевой, терефталевой и камфарной кислотами. Оказалось, что всѣ онѣ (кромѣ винной) обладаютъ способностью, хотя въ различной степени, дегидратировать ментолъ, а также каприловый спиртъ. Опыты производились такимъ образомъ: ментолъ помѣщался вмѣстѣ съ данной органической кислотой въ маленькую реторту, все это нагрѣвалось на воздушной банѣ, при чемъ измѣрялась температура, при которой шла реакція. Отгонявшійся углеводородъ перегонялся затѣмъ надъ содой съ водянымъ паромъ, а потомъ фракціонировался надъ натріемъ.

---

[1]) Доложено въ 100-мъ засѣданіи отдѣленія химіи О-ва любит. естествознанія, антропологіи и этнографіи 2 мая сего года.

[2]) Ж. Р. Х. О. 33, 655. Berl. Ber. 34.

[3]) Lieb. Ann. 275, 106.

[4]) Berl. Ber. 27, 448.

[5]) Friedlaender, Fortschritte d. Theerfarbenfabrication 3, 980.

[6]) Ж. Р. Х. О. 33, 8.

[7]) loco cit.

Такъ, при нагрѣваніи ментола съ янтарной кислотой [1]) (кислоты по вѣсу больше, чѣмъ ментола) до 200°—220° отгоняются почти въ теоретическомъ количествѣ какъ ментенъ, такъ и вода. При повторномъ прибавленіи ментола къ оставшейся янтарной кислотѣ вновь получается ментенъ и т. д. Полученный этимъ путемъ ментолъ цѣликомъ перегоняется при 166°—167° (H = 748 мм.), его $[\alpha]_D = + 11,83°$.

Опытъ съ каприловымъ спиртомъ производился немного иначе. Въ расплавленную янтарную кислоту медленно по каплямъ вводился каприловый спиртъ. Непосредственно отгонялся каприленъ съ небольшимъ количествомъ спирта; перегнанный надъ натріемъ каприленъ кипѣлъ 122°—125°. Янтарная кислота, какъ дегидратирующее средство, примѣнялась въ нашей лабораторіи и Н. Д. Зелинскимъ для диметилциклопропилкарбинола, при чемъ оказалось, что въ этихъ условіяхъ триметиленовый циклъ остается неизмѣненнымъ [2]); послѣднее не имѣло однако мѣста при дегидратаціи щавелевой кислотой, которая дѣйствуетъ изомеризующимъ образомъ на этотъ спиртъ [3]).

Лимонная кислота при аналогичныхъ условіяхъ дегидратируетъ ментолъ при 160°—180°, при чемъ сама разлагается. Полученный ментолъ кипитъ однако въ предѣлахъ 166°—170°, $[\alpha]_D = + 8,30°$. Выходъ изъ 15 гр. ментола 11 гр. ментена. Прибавляя ментолъ къ оставшимся отъ измѣненія лимонной кислоты продуктамъ, вновь ментена не получалось.

Съ помощью фталевой кислоты ментенъ получается при медленномъ повышеніи температуры до 240°, не выше 270° (при болѣе быстромъ повышеніи температуры отгоняется ментолъ и фталевый ангидридъ) Темп. кип. 164°—168°, $[\alpha]_D = + 52,55°$.

Терефталевая кислота дегидратируетъ при медленномъ повышеніи температуры до 270°. Выходъ на ментенъ 50%, темп. кипѣнія 167°—170°, $[\alpha]_D = 41,12°$.

Также камфарная кислота при такихъ же условіяхъ около 280° дегидратируетъ ментолъ. Выходъ около 40%, темп. кипѣнія 165°—169° (H = 741), $[\alpha]_D = + 110,75°$.

При аналогичныхъ условіяхъ не удалось дегидратировать ментола винной кислотой. Причина этого объяснится ниже.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 732.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 62 (2).

[3]) Berl. Ber. 34, 3887.

Для выясненія механизма прежде всего надо было выдѣлить тѣ промежуточные продукты—сложные эфиры, какъ можно было думать,—которые образуются при нагрѣваніи кислоты со спиртомъ.

Для этого ментолъ (50 гр.) нагрѣвался со щавелевой кислотой (150 гр.) съ обратно поставленнымъ холодильникомъ до 110°—115° въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, послѣ чего прибавлялась вода и всплывшій продуктъ реакціи отдѣлялся нагрѣтымъ до 50°. Эфирный растворъ его взбалтывался съ содой, при чемъ получилось три слоя. Верхній слой промывался водой, высушивался и фракціонировался въ пустотѣ ($H = 18$ мм.). Получилось двѣ фракціи:

I. 110°—120° (13 гр., главн. обр., 110°)
II. 223°—225° (40 гр.).

Первая оказалась ментоломъ, вторая представляла средній щавелевый эфиръ ментола съ температурой плавленія 68° [1]).

Анализъ:

Навѣска 0,2962

Найдено H_2O — 0,2760 H — 10,30%
CO_2 — 0,7799 C — 71,83%

Вычислено для $C_{22}H_{38}O_4$ H — 10,38%
C — 72,12%

Средній слой по удаленіи изъ него эфира далъ осадокъ, который оказался натріевой солью кислаго щавелеваго эфира ментола.

Опредѣленіе натрія:

Навѣска 0,9830

Найдено Na — 9,6%, теорія $C_{12}O_4H_{19}Na$
Na — 9,2%

(Нижній слой состоялъ изъ содоваго раствора).

Кислый эфиръ выдѣляется изъ воднаго раствора этой соли слабой сѣрной кислотой (уд. в. 1,060) въ видѣ густой жидкости, которая тяжелѣе воды. Высушенный изъ эфирной вытяжки, онъ остается сиропообразной консистенціи [2]). Спустя нѣкоторое время въ немъ появляются кристаллы средняго эфира и щавелевой кислоты, т. е. представляетъ вещество весьма непрочное при обыкновенной уже температурѣ [3]). Анализъ (свѣжеприготовленнаго и высушеннаго надъ сѣрной кислотой):

---

[1]) Недавно описанъ Л. А. Чугаевымъ Berl. Ber. 35, 2474.

[2]) Не удалось получить въ кристалл. видѣ изъ обычныхъ растворителей.

[3]) *Примѣч.* Была сдѣлана попытка приготовить кислый эфиръ ментола изъ средняго омыленіемъ теоретическимъ количествомъ спиртового ѣдкаго кали, но получился этилщавелевый кислый калій.

Навѣска: 0,4437.

Найдено:	H_2O — 0,3800	H — 9,51%
	CO_2 — 1,0372	C — 63,93%
Вычислено для $C_{12}H_{20}O_4$		H — 8,77%
		C — 63,15%

Итакъ, при нагрѣваніи щавелевой кислоты съ ментоломъ не выше 120°, кромѣ эфировъ щавелевой кислоты другихъ продуктовъ, напр. эфира муравьиной кислоты, въ замѣтномъ количествѣ не образуется [1]).

Предыдущія данныя также указываютъ, что въ механизмѣ образованія ментена средній эфиръ ментола не могъ быть промежуточнымъ соединеніемъ, такъ какъ дегидратація происходитъ при 120°, а средній эфиръ можно нагрѣвать и перегонять при 225°, и разложеніе наступаетъ лишь при 240°, но съ выдѣленіемъ по преимуществу ментола, а не ментена. Перегонка его въ присутствіи избытка щавелевой кислоты хотя и даетъ ментенъ, но въ количествѣ меньшемъ, чѣмъ можно было ожидать при непосредственной обработкѣ ментола щавелевой кислотой. Тогда было обращено вниманіе на кислый эфиръ. Но свѣжеприготовленный кислый щавелев. эфиръ ментола (10 гр.), подвергнутый перегонкѣ, далъ жидкіе продукты, кипящіе въ предѣлахъ 190°—225°. Ментена выдѣлить изъ этихъ продуктовъ не удалось. Удалось только констатировать въ высоко кипящ. фракціи ментолъ и средній эфиръ. Если же кислый щавелевый эфиръ ментола (тоже свѣжеприготовленный) разлагать въ присутствіи свободной кислоты, то при нагрѣваніи около 130° отгоняется почти теоретически ментенъ. Тем. кип. 164°—169° ($H = 748$), $[\alpha]_D = + 7{,}73°$.

Такимъ образомъ, существенными факторами въ механизмѣ дегидратаціи щавелевой кислотой являются кислый эфиръ и свободная кислота.

Аналогичные опыты были сдѣланы съ янтарной, лимонной, фталевой и камфарной кислотами.

Ментолъ, нагрѣтый съ янтарной кислотой до 150°—180° (въ теченіе нѣсколькихъ часовъ), почти весь успѣваетъ этерифицироваться въ кислый эфиръ. (Кислый эфиръ былъ выдѣленъ обычнымъ образомъ — изъ содоваго раствора слабой сѣрной кислотой). Въ

[1]) Только при нагрѣваніи до температуры выше 130° можно ясно констатировать муравьиную кислоту; этимъ участіемъ муравьиной кислоты и ея возстановительныхъ свойствъ повидимому объясняется полученіе у И. Л. Кондакова при дегидратаціи борнеола щавелевой кислотой (Journ. f. pr. Ch. 65, 237) углеводорода предѣльнаго характера съ темп. пл. 105,5°.

виду его плохой кристаллизаціи изъ обычныхъ растворителей, для полученія въ чистомъ видѣ кристаллы (изъ эфирнаго раствора) отжимались подъ прессомъ. Повторяя эту манипуляцію нѣсколько разъ, кислый эфиръ былъ полученъ въ чистомъ видѣ. Этотъ эфиръ описанъ Артомъ [1]), который для него даетъ темп. плав. 62°. У кристалловъ, полученныхъ нами также кристаллизаціей изъ горячей воды, наблюдалась темп. плав. 59°.

Анализъ:

	Навѣска	0,1796
Найдено	H_2O — 0,1488	H — 9,25%
	CO_2 — 0,4310	C — 65,75%
Вычислено для $C_{14}H_{24}O_4$		C — 65,62%
		H — 9,37%

Оказалось, что этотъ кислый эфиръ разлагается при 300°—310°. (Въ пустотѣ при $H = 17$ мм. онъ перегоняется съ разложеніемъ при 205°). Продукты перегона состояли почти исключительно изъ кристаллическихъ веществъ—янтарнаго ангидрида, ментола и неразложившагося же эфира. Ментена не было. Совершенно иная получается картина, если къ кислому янтарному эфиру прибавить янтарной кислоты и нагрѣвать: при 200°—220° отгоняется теоретическое количество ментена. Темп. кип. (всего количества) 166°—168°, $[\alpha]_D = +35,15°$.

Съ лимонной кислотой наблюдается тотъ же фактъ. И здѣсь въ качествѣ промежуточнаго продукта (при нагрѣв. до 140°) образуется кислый лимонный эфиръ ментола, выдѣленный такъ же, какъ и янтарный.

Кислый лимонный эфиръ ментола представляетъ изъ себя густое вещество, застывающее въ стекловатую массу, мало измѣняющуюся отъ времени. Онъ представляетъ монозамѣщенный эфиръ, какъ показываетъ анализъ:

Анализъ.

	Навѣска	0,2933
Найдено	H_2O — 0,2140	H — 8,11%
	CO_2 — 0,6175	C — 57,50%
Вычислено для $C_{16}H_{26}O_7$.		H — 7,88%
		C — 58,10%

Какъ при перегонкѣ въ пустотѣ (15 мм.), такъ и при обыкновенномъ давленіи онъ разлагается съ выдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ; въ пріемникѣ получается ментолъ и высококипящая

[1]) Annal. de Chimie [6] 7, 479.

густая жидкость. Ментена не получалось. Кислый эфиръ (6 гр.), взятый вмѣстѣ съ свободной лимонной кислотой (8 гр.), даетъ при нагрѣваніи до 160°—180° ментенъ (2 гр.), т. кип. 165°—169° (H = 748), $[\alpha]_D = + 6,25°$.

Фталевая кислота при 200° цѣликомъ весь ментолъ превращаетъ въ кислый эфиръ. При взбалтываніи съ эфиромъ и содой, также какъ и въ случаѣ съ эфиромъ щавелевой кислоты, образуются три слоя. Верхній содержитъ эфирный растворъ ментола, средній натріевую соль эфирной кислоты + эфиръ и нижній соду и натріевую соль фталевой кислоты. Кислый фталевый эфиръ описанъ Артомъ [1]). Онъ получился также и у меня въ видѣ кристаллическаго мелкаго порошка съ т. плав. 110°.

Кислый фталевый эфиръ разлагается при нагрѣваніи до 220°—270°. Изъ продуктовъ разложенія можно было выдѣлить ментенъ, но въ очень незначительномъ количествѣ. Изъ 20 гр. кислаго эфира было выдѣлено ментена съ темп. кип. 166°—170° около одного гр.; главная масса перегона состояла изъ ментола.

Если же къ кислому фталевому эфиру прибавить свободной фталевой кислоты, то при разложеніи выдѣляется почти теоретическое количество ментена съ темп. кип. 164°—168°, $[\alpha]_D = 25,8°$.

Приблизительно одинаковые результаты далъ и кислый камфарный ментолъ. Кислый эфиръ приготовляется изъ камфарнаго ангидрида и алкоголята ментола. Натріевая соль его представляетъ тѣстообразное густое вещество.

Опредѣленіе натрія:

Навѣска		1,0475	
Найдено	Na —	5,25%.	Теорія $C_{20}H_{33}O_4Na$
			Na — 5%

Свободный эфиръ представляетъ стекловатую массу.

Анализъ:

Навѣска		0,4110	
Найдено	H_2O —	0,3716	H — 10,02%
	CO_2 —	1,0620	C — 70,51%
Вычислено $C_{20}H_{34}O_4$			H — 10,05%
			C — 71%

При нагрѣваніи его до 310° сначала гонится камфарный ангидридъ, а потомъ смѣсь ментена и ментола, потомъ опять камфарный ангидридъ. При прибавленіи свободной камфарной кислоты относительный выходъ ментена въ нѣсколько разъ больше.

---

[1]) Ann de Chimie [6] 7, 485.

Итакъ, во всѣхъ случаяхъ свободная кислота благопріятствовала образованію углеводорода при разложеніи кислаго эфира. Количества свободной кислоты особенно не вліяютъ. Такъ, на 10 гр. эфира бралось отъ 10-ти до 2-хъ гр. свободной кислоты, и выходъ ментена вездѣ былъ теоретическій.

То же получается, если янтарную кислоту замѣнить какой-либо другой изъ названныхъ кислотъ. Слѣдуетъ отмѣтить, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ явно получается нѣсколько ментеновъ. Такъ, янтарный эфиръ + щавелевая кислота дали ментенъ, который можно раздѣлить на двѣ фракціи: I—162°—165°, II—166°—167°.

$$[\alpha]_D = +11{,}25^\circ \text{ и } [\alpha]_D = +7{,}5^\circ \text{ при } H = 748 \text{ мм.}$$

При попыткѣ разлагать кислый эфиръ въ присутствіи одноосновной бензойной кислоты, которая сама не дегидратируетъ ментола въ подобныхъ условіяхъ, ментена также не получалось. Наоборотъ, если взять почти неразлагаемый при обыкновенномъ давленіи бензойный эфиръ ментола (темп. кип. 184° при $H = 16$ мм. и 301° при $H = 748$) [1]) и нагрѣвать съ янтарной кислотой, то получается количественно ментенъ темп. кип. 165°—167° $[\alpha]_D = +57{,}5^\circ$.

Между прочимъ, былъ сдѣланъ опытъ разложенія кислаго янтарнаго эфира ментола въ присутствіи воды; результатъ получился одинаковъ, какъ и при разложеніи одного эфира.

Но разложеніе кислаго эфира съ образованіемъ углеводорода можетъ происходить и въ другихъ условіяхъ помимо участія свободной кислоты. Такъ кислый фталевый эфиръ въ запаянныхъ трубкахъ, нагрѣтый до 220°, почти количественно далъ ментенъ и кислоту [2]).

Участіе свободной кислоты въ процессѣ дегидратаціи дѣлаетъ понятнымъ, почему винная кислота не дегидратируетъ ментола. Ибо винная кислота (60 гр.), нагрѣтая до 160°—165° съ ментоломъ (20 гр.), настолько сама измѣняется и разлагается, что удалось выдѣлить, повидимому, кислаго эфира всего около 2 гр. (обычн. образ. изъ содоваго раствора); при нагрѣваніи до низшей темпе-

---

[1]) Описанъ Артомъ (Ann. d. Chimie [6] 7, 483). Эти данныя приведены, въ виду отсутствія ихъ у Арта.

[2]) Также относятся къ повышенному давленію, какъ извѣстно, сложные эфиры одноосновныхъ кислотъ (Kraft. Berl. Ber. 3018; Engler & Löw Berl. Ber. 26 1441 и др) и средніе эфиры многоосновныхъ кислотъ (Arth—loc. cit) Wislicenus Berl. Ber. 33, 771 и др.).

ратуры этого эфира получается еще меньше. Т. е. при попыткѣ дегидратировать ментолъ винной кислотой вся кислота успѣваетъ измѣниться прежде, чѣмъ начнетъ разлагаться кислый эфиръ; другими словами, въ моментъ его разложенія не бываетъ свободной кислоты.

Итакъ, механизмъ дегидратаціи заключается въ образованіи кислаго эфира и разложеніи его въ присутствіи свободной кислоты. Роль свободной кислоты въ механизмѣ распада слѣдуетъ представить такъ: кислый эфиръ, вообще говоря, можетъ—это видно и изъ предыдущихъ опытовъ—при разложеніи дать одновременно и спиртъ и средній эфиръ, и отчасти углеводородъ, хотя и въ разныхъ отношеніяхъ—это его свойство. Но при наличности свободной кислоты образующійся спиртъ этерифицируется опять въ кислый эфиръ, средній эфиръ превращается въ кислый, и, такимъ образомъ, создаются условія, благопріятствующія преимущественному распаду на углеводородъ и кислоту и препятствующія образованію другихъ продуктовъ. Это потверждается, по нашему мнѣнію, еще такимъ обстоятельствомъ. Если поставить кислый эфиръ въ такія условія, что распадъ съ образованіемъ спирта дѣлается затруднительнымъ, напр., разлагать соли этихъ кислыхъ эфировъ, то при распадѣ получается также ментенъ. Такъ были приготовлены кальціевая (15 гр.) и баріевая (12 гр.) соли кислаго янтарнаго эфира ментола (осажденіемъ изъ воднаго раствора натріевой соли) и подвергнуты сухой перегонкѣ. Получилось въ обоихъ случаяхъ около 4 гр. смѣси ментена и ментола, откуда удалось выдѣлить болѣе $1^1/_2$ гр. ментена темп. кип. 165°—170°, $[\alpha]_D = + 57{,}55°$ для углеводорода изъ кальціевой соли; т. кип. 165°—169°, $[\alpha]_D = + 89{,}52$ для углеводорода изъ баріевой соли.

Одновременное образованіе ментола слѣдуетъ объяснить участіемъ гидратовъ окисей кальція и барія, которые могутъ образоваться при сухой перегонкѣ [1]). Смѣсь кислаго янтарнаго эфира съ прокаленной окисью барія, какъ и слѣдовало ожидать, дала тотъ же результатъ (ментенъ, т. к. 163°—166° $H = 742$; $[\alpha]_D = + 98{,}55°$).

Также сухая перегонка натріевой соли камфарнаго ментола даетъ ментенъ т. к. 165°—172°, $[\alpha]_D = + 100{,}12°$.

Итакъ, рядъ разнообразныхъ кислотъ, съ одной стороны, и раз-

---

[1]) $(C_{10}H_{19}COOC_2H_4COO)_2Ba = (CH_2COO)_2Ba + 2C_{10}H_{18} + (CH_2CO)_2O + H_2O$. Въ моментъ образованія янтарнокислаго барія вода можетъ разложить его: $(CH_2COO)_2Ba + H_2O = Ba(OH)_2 + (CH_2CO)_2O$.

личные спирты, съ другой, указываютъ, что способность дегидратировать является довольно общей для многоосновныхъ кислотъ. Да и самъ механизмъ превращенія ментола въ углеводородъ одинаковъ съ тѣмъ, что наблюдается при образованіи этилена изъ спирта дѣйствіемъ сѣрной кислоты, гдѣ также въ процессѣ разложенія кислаго сѣрноэтиловаго эфира играетъ, повидимому, одинаковую роль свободная сѣрная кислота [1]).

Въ заключеніе я позволю привести вмѣстѣ полученные ментены:

Способъ полученія.	Удѣльное вращеніе.	Темп. кип.
Разлож. щавел. эфира + кислота	7,73°	164°—169°
» лимоннаго эфира + кислота	6,25°	165°—°169
» фталеваго эфира + кислота	25,8°	164°—168°
» янтарнаго эфира + кислота	35,15°	166°—168°
» баріевой соли янтарн. эфира . . .	57, 5°	165°—170°
« камфарнаго эфира . . . :	110,75°	165°—169°

Настоящая работа исполнена въ лабораторіи проф. Н. Д. Зелинскаго.

ОПЕЧАТКИ.

Въ протоколѣ отъ 9-го мая 1902 года, на стр. 516, 5-ая строка снизу, въ сообщеніи А. В. Сапожникова напечатано: «навѣскахъ азотной и сѣрной кислотъ». Слѣдуетъ читать: «навѣскахъ въ смѣси азотной и сѣрной кислотъ».

Въ статьѣ К. В. Харичкова.

Стран.	*Строка.*	*Напечатано.*	*Слѣд. читать.*
630	14 снизу	Лишская нефть	Лимская нефть
630	9 »	Пеклашъ	Пекгамъ
630	4 »	химика Мабера	химика Мабери

---

[1]) Хотя въ литературѣ не удалось найти прямыхъ указаній о возможномъ вліяніи свободной сѣрной кислоты на процессъ разложенія кислаго сѣрноэтиловаго эфира.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

3-го октября 1902 г.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Меншуткинъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдатель объявляетъ, что согласно §§ 6, 7 и 9 правилъ Отдѣленія выбываютъ изъ числа должностныхъ лицъ предсѣдатель, казначей, два члена Совѣта городскихъ и одинъ иногородній; послѣдніе три, согласно § 7, по жребію. Жребій палъ на Н. А. Меншуткина, Д. П. Коновалова и Е. Е. Вагнера.

Согласно § 10 правилъ Совѣтъ предлагаетъ на мѣсто выбывающихъ должностныхъ лицъ слѣдующихъ кандидатовъ: въ предсѣдатели Н. Н. Бекетова, въ казначеи Е. В. Бирона, въ члены Совѣта городскіе А. А. Яковкина и М. Г. Кучерова, въ иногородніе П. Г. Меликова.

Сверхъ этихъ лицъ въ засѣданіи членами Отдѣленія предложены слѣдующіе кандидаты: въ члены Совѣта городскіе И. Ф. Шредеръ и Л. Ю. Явейнъ, въ иногородніе Г. А. Тамманъ, въ казначеи З. А. Погоржельскій.

Списокъ всѣхъ кандидатовъ до декабрьскаго засѣданія, когда будутъ произведены выборы, будетъ висѣть въ библіотекѣ Отдѣленія.

Закрытой баллотировкой избранъ въ члены Общества по Отдѣленію химіи Михаилъ Михайловичъ Костевичъ, предложенный въ засѣданіи 9 мая 1902 г.

Предлагаются въ члены Общества по Отдѣленію химіи: Вѣра Дмитріевна Энденъ, Елена Орестовна Габель, Марія Павловна Корсакова, окончившія высшіе женскіе курсы, предлагаютъ А. Е. Фаворскій, З. А. Погоржельскій, К. И Дебу; Григорій Юльевичъ Жуковскій, лаборантъ Спб. Политехникума, предлагаютъ Е. В. Биронъ, М. С. Вревскій, В. Я. Курбатовъ.

За сентябрь мѣсяцъ въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Альбицкій, А. Къ вопросу о стереоизомерія въ ряду непредѣльныхъ одноосновныхъ кислотъ. Казань 1902 г.

Каблуковъ, Ив. Основныя начала физической химіи. Выпускъ 2. Электрохимія. Москва 1902 г.

Кондаковъ, И. Замѣчательный случай полимеризаціи діизопропенила. 1901 г.

Кондаковъ, И. О двубромпинаколинѣ.

Кондаковъ, И. Объ анормальномъ отношеніи спиртовой щелочи и алкоголятовъ къ полигалоиднымъ соединеніямъ жирнаго и ароматическаго рядовъ.

Кондаковъ, И. и Лучининъ, Е. Къ вопросу объ изомеризаціяхъ въ ментоловомъ ряду. Юрьевъ 1899 г.

Кондаковъ, И. и Лучининъ, Е. Къ вопросу объ изомеризаціяхъ въ ментоловомъ ряду. Статья 3. 1901 г.

Кондаковъ, И. и Лучининъ, Е. Къ вопросу о фенхенѣ и камфенѣ. 1901 г.

Трипольскій, П. Михаилъ Васильевичъ Остроградскій. Празднованіе столѣтія дня его рожденія Полтавскимъ кружкомъ любителей физико-математическихъ наукъ. Полтава 1902 г.

Kondakow, I. Ein bemerkenswerther Fall von Polymerisation des Diisopropenyls (Dimethyl-2,3-Butadien-1,3). Leipzig 1901.

Kondakow, I. Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Oeles der Buccoblätter. Leipzig. 1896.

Kondakow, I. Ueber das Verhalten des Tetramethylendibromids zu alkoholischer Kalilauge. Leipzig. 1899.

Kondakow, I. Ueber die Gesetzmässigkeit bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat. Leipzig. 1899.

Kondakow, I. Ueber das anormale Verhalten der Poly-Haloidverbindungen zu alkoholischer Kalilauge. Leipzig. 1900.

Kondakow, I. Ueber das anormale Verhalten der Poly-Haloidverbindungen zu alkoholischer Kalilauge. Leipzig. 1901.

Kondakow, I. Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe. Leipzig. 1902.

Kondakow, I. Zur Frage über die isomeren Umwandlungen in der Thjylreihe und zur Constitution des Thujons. Cöthen. 1902.

Kondakow, I. Zur Frage des künstlichen Camphers und Camphens. Cöthen. 1901.

Kondakow, I. Zur Frage über die Isomerisation ungesättigter Alkohole und gesättigter Glykole. Cöthen. 1902.

Kondakow, I. und Bachtschiew, N. Ueber das ätherische Oel der Buccoblätter und über den Bau der Bestandtheile desselben. Leipzig. 1901.

Kondakow, I. nnd Lutschinin, E. Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe. Leipzig. 1900.

Kondakow, I. und Lutshinin, E. Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe. Leipzig. 1899.

Kondakow, I. und Lutschinin. E. Zur Fenchen- und Camphen-Frage. Cöthen. 1901.

Kondakow, I. und Schindelmeiser, I. Zur Synthese in der Terpenreihe. Leipzig. 1900.

Красускій, К. Изслѣдованіе изомерныхъ превращеній, совершающихся при участіи органическихъ окисей. С-Петербургъ 1902 г.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Д. П. Коноваловъ дѣлаетъ сообщеніе «о чувствительности метода наблюденій надъ появленіемъ мути въ растворахъ жидкостей». При опредѣленіи растворимости жидкостей по способу В. А. Алексѣева, наблюденіемъ момента появленія мути, разными авторами и въ разныхъ случаяхъ моментъ появленія мути устанавливался съ весьма неодинаковой степенью точности. Иногда ошибка доходитъ до 3° и болѣе, въ другихъ же случаяхъ точность достигаетъ сотыхъ долей градуса. Весьма замѣчательна чрезвычайная отчетливость момента появленія мути въ критической области. Гёсри, Ротмундъ и Фридлендеръ пытались выяснить причины, вліяющія на степень точности наблюденій, но вопросъ остался открытымъ. Докладчикъ устанавливаетъ зависимость этой величины отъ формы кривой растворимости, исходя изъ положенія, что муть наблюдается тѣмъ отчетливѣе, чѣмъ больше слой раствора, висящаго первоначально въ жидкости въ видѣ мути. Толщина слоя, выдѣляющагося изъ насыщеннаго раствора при нѣкоторомъ измѣненіи температуры,

выразится формулой $X = \frac{\Delta V}{V_I - V_{II}}$, гдѣ X объемъ слоя, выраженный въ доляхъ объема первоначальнаго раствора, V_I и V_{II} содержаніе въ доляхъ объема насыщающей жидкости въ обоихъ слояхъ и ΔV— происшедшая перемѣна въ величинѣ ея растворимости въ тѣхъ же единицахъ. Формула показываетъ, что толщина слоя зависитъ отъ формы кривой растворимости. Чувствительность появленія мути зависитъ отъ быстроты ея возрастанія съ температурой т. е. отъ $dx/dt = \frac{dv/dt}{V_I - V_{II}}$: чувствительность метода тѣмъ больше, чѣмъ меньше разница въ составѣ слоевъ и чѣмъ площе кривая t по V въ данной точкѣ. Для критической точки чувствительность наибольшая и, можно сказать, безграничная, ибо $\frac{dv}{dt} = \infty$ и $V_I - V_{II} = 2dv$ при $\Delta t = dt$. Для критическаго раствора сверхъ всего имѣемъ $dx = \frac{dv}{2dv} = \frac{1}{2}$, т. е. при ничтожномъ измѣненія температуры, критическій растворъ распадается на два слоя равнаго объема.

По поводу сообщенія Д. П. Коновалова А. А. Яковкинъ замѣчаетъ, что появленіе опалесценціи иногда замѣчается вдали отъ критической температуры смѣшенія двухъ жидкостей; напр. подобное явленіе замѣчалось при изученіи растворимости паралдегида въ водѣ по методу В. Ф. Алексѣева. Что касается постоянства упругости смѣшивающихся веществъ при измѣненіи ихъ концентраціи, то такое явленіе наблюдалось въ опытахъ г-жи Рихтеръ съ растворами брома въ бромистоводородной кислотѣ; изслѣдованіе это, произведенное въ лабораторіи Высшихъ женскихъ курсовъ, пока не закончено.

По поводу того же сообщенія Н. С. Курнаковъ замѣчаетъ, что та же зависимость степени чувствительности образованія мути $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ отъ формы кривой раствора наблюдается при изученіи растворимости (плавкости) въ функціи температуры. Въ послѣднемъ случаѣ количество теплоты, опредѣляющее температурный скачекъ при выдѣленіи первыхъ кристалловъ изъ жидкой фазы, находится въ непосредственной зависимости отъ величины коэффиціента $\frac{ds}{dt}$ (s — растворимость). Вблизи дистектическихъ и переходныхъ точекъ, когда $\frac{ds}{dt}$ значителенъ, имѣются рѣзко выраженные скачки и остановки въ движеніи термометрической нити. Въ круто падающихъ частяхъ кривой плавкости названныя остановки наблюдаются го-

раздо труднѣе [1]). Въ смѣсяхъ пиридина съ воднымъ растворомъ поваренной соли раздѣленіе на два слоя замѣчается весьма легко даже при слабомъ нагрѣваніи.

В. А. Кистяковскій обращаетъ вниманіе Общества на предстоящій 25-го октября н. с. двадцатипятилѣтній юбилей научной дѣятельности проф. Ванъ деръ-Ваальса. Идеи, высказанныя имъ въ его книгахъ о непрерывности жидкаго и газообразнаго состоянія, освѣщаютъ все современное ученіе о молекулярномъ вѣсѣ. Авогадро нашелъ базисъ всему ученію физическаго опредѣленія молекулярнаго вѣса, принципъ, къ которому должно стремиться, чтобы теоретически обосновать опредѣленіе молекулярнаго вѣса при изученіи какого бы то ни было физическаго свойства. Ванъ деръ-Ваальсъ открылъ пути, по которымъ во многихъ случаяхъ можно отъ изученія даннаго физическаго свойства дойти къ желаемому принципу. Безъ «вандерваальсовской» непрерывности жидкаго и газообразнаго состоянія не было бы теоретическихъ основаній для опредѣленія молекулярнаго вѣса жидкостей; мало того, всѣ блестящіе методы, открытые и разработанные Раулемъ и Вантъ Гоффомъ, не имѣли бы столь цѣнной для насъ теоретической устойчивости, если бы не удалось самому Ванъ деръ-Ваальсу [2]), пользуясь непрерывностью жидкаго и газообразнаго состоянія, установить непрерывность же и связь между парціальной упругостью газа и осмотическимъ давленіемъ.

2) В. А. Кистяковскій дѣлаетъ сообщеніе: «Капиллярныя свойства нѣкоторыхъ циклическихъ углеводородовъ». На послѣднемъ съѣздѣ русскихъ естествоиспытателей и врачей я указалъ на то обстоятельство, что нѣкоторые жирные углеводороды даютъ значительныя отступленія отъ теоретической величины молекулярнаго вѣса, если вычислять его изъ капиллярнаго коэффиціента по формулѣ, предложенной мной (заключающей температуру кипѣнія) [3]). Ароматическіе же углеводороды даютъ нормальные молекулярные вѣса. Это возбудило интересъ къ тому, какъ будутъ относиться полиметиленовые углеводороды, занимающіе въ химическомъ отношеніи промежуточное мѣсто. Изслѣдованіе этого вопроса стало возможнымъ благодаря любезному предоставленію мнѣ профессоромъ

---

[1]) См. Н. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О. 31, 930.

[2]) Die Continuität des Gasförmigen und Flüssigen Zustandes изд. 1901 года 2 Theil стр. 40.

[3]) Ж. Р. Х. О. 1902 г., стр. 76.

Н. Д. Зелинскимъ цѣнныхъ препаратовъ синтетически полученныхъ имъ нѣкоторыхъ полиметиленовыхъ углеводородовъ. Въ этомъ отношеніи были изучены, кромѣ уже опубликованныхъ данныхъ о винилтриметиленѣ (препаратъ проф. Густавсона), метилпентаметиленъ, метилгексаметиленъ, 1,1 диметилгексаметиленъ, ментанъ (гексагидроцимолъ).

Методъ опредѣленія капиллярнаго коэффиціента остался въ неизмѣнной, предложенной мной раньше, формѣ. Прибавлю, что повторное опредѣленіе кажущихся радіусовыхъ капилляровъ привело къ удивительно постояннымъ величинамъ, что говоритъ въ пользу метода.

Слѣдующая таблица характеризуетъ дѣло. Въ ней *M*. теор. обозначаетъ теоретическій молекулярный вѣсъ, а *M* опред. — найденный.

		Винилтриметиленъ	Амиленъ
M теор..	—	68	70
M опред.	—	66,5	71
	Бензолъ	Метилпентаметиленъ	Гексанъ (нормальный)
M теор..	78	84	88
M опред.	73	89	100
	Толуолъ	Метилгексаметиленъ	—
M теор..	92	90	—
M опред.	93	104	—
	п. Ксилолъ	1,1 Диметилгексаметиленъ	Каприленъ
M теор..	106	112	112
M опред.	117	125	140

Ясно, что полиметиленовые углеводороды не даютъ отступленій, превосходящихъ 10%—15%, т. е. въ тѣхъ предѣлахъ, которыхъ можно ожидать въ виду свойствъ самой формулы. Ясно, что каприленъ занимаетъ опять-таки исключительное мѣсто по величинѣ отступленія отъ теоріи. Относительно ментана, не вошедшаго въ таблицу, нужно сказать, что для него отступленіе лежитъ выше 15%. Всѣ эти отступленія не исключаютъ возможности опредѣлять молекулярный вѣсъ.

Попутно мной были изучены и нѣкоторыя другія свойства полиметиленовыхъ углеводородовъ. Укажу, напримѣръ, что критическая температура для метилпентаметилена оказалась 258°—259°, т. е. весьма близкой къ вычисляемой по формулѣ: $T_{в.р} = 0,64\ T_{к}$.

Позволю себѣ высказать искреннюю благодарность проф. Н. Д. Зелинскому, которому собственно и принадлежитъ существенная сторона даннаго изслѣдованія, т. е. препараты полиметил. углеводородовъ, а также и препаратъ гексана, изученнаго мной заново.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

3) Отъ имени А. Альбицкаго—къ вопросу объ изомеріи между олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой кислотами.

4) Отъ имени его-же—окисленіе непредѣльныхъ кислотъ реагентомъ Каро.

5) Отъ имени И. Цѣликова—«О механизмѣ дегидратаціи ментола органическими кислотами». Авторъ производилъ опыты дегидратаціи ментола органическими кислотами и нашелъ, что таковой способностью обладаютъ кислоты янтарная, лимонная, фталевая, терефталевая и камфарная. Механизмъ реакціи таковъ: образуется кислый эфиръ, который въ присутствіи свободной кислоты распадается съ образованіемъ ментена.

6) Отъ имени А. Лидова—«О составѣ нѣскольких образцовъ рудничнаго газа». Авторомъ былъ сдѣланъ анализъ 9 образцовъ рудничнаго газа, при чемъ въ пяти случаяхъ оказалось значительное количество (до 25,9%) неизвѣстнаго инертнаго газа, не опредѣляющагося обычными средствами.

Полученъ 101 протоколъ Отдѣленія химіи Общества любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи. Протоколъ содержитъ доклады: В. В. Марковникова, А. С. Соломонова, Н. Я. Демьянова, И. В. Егорова, Н. Д. Зелинскаго, М. С. Рождественскаго и Л. А. Чугаева.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

323. Критическая область растворовъ и явленія опалесценціи.

Д. Коновалова.

I.

Въ двухъ случаяхъ опалесценція является весьма важнымъ, характернымъ признакомъ растворовъ: въ растворахъ коллоидальныхъ и въ растворахъ жидкостей вблизи критической точки. Опалесценція многихъ коллоидальныхъ растворовъ выражена настолько рѣзко, что растворы и при наблюденіи простымъ глазомъ въ отраженномъ свѣтѣ имѣютъ видъ мутныхъ жидкостей. Въ тѣхъ случаяхъ, когда опалесценція слаба, мало, или вовсе не замѣтна при непосредственномъ наблюденіи, она обнаруживается при помощи опыта Тиндаля, который даетъ возможность, вмѣстѣ съ тѣмъ, отличить опалесценцію отъ флуоресценціи. Лучъ свѣта, проходящій и черезъ опалесцирующую и черезъ флуоресцирующую жидкость, оставляетъ видимый слѣдъ, «боковой свѣтъ», легко наблюдаемый въ темнотѣ. Флуоресцирующія жидкости даютъ боковой свѣтъ неполяризованный, опалесцирующія — поляризованный въ плоскости, перпендикулярной къ направленію проходящаго черезъ жидкость луча. Въ послѣднемъ случаѣ «боковой свѣтъ» является отраженнымъ, и опытъ Тиндаля служитъ средствомъ открыть неоднородность жидкости, обнаружить муть, хотя бы не различаемую при наибольшемъ увеличеніи микроскопа. При рѣшеніи вопроса объ однородности жидкостей, методу Тиндаля принадлежитъ весьма важная роль; въ широкомъ масштабѣ онъ примѣненъ при изслѣдованіи коллоидальныхъ растворовъ.

Оствальдъ [1]) и Патерно [2]) высказали предположеніе, что коллоидальные растворы представляютъ не растворы въ истинномъ смыслѣ, и должны быть разсматриваемы, какъ своеобразныя механическія смѣси. Опытныя подтвержденія въ пользу этой теоріи въ отношеніи частнаго случая, именно, по отношенію къ растворимому

---

[1]) Lehrb. d. allgem. Chem., 1, 527.

[2]) Zeit. physikal. Ch., 4, 457.

серебру Кери-Ли, даютъ Барусъ и Шнейдеръ [1]). Пиктонъ и Линдеръ [2]) при изслѣдованіи большого числа растворовъ коллоидовъ лишь въ рѣдкихъ случаяхъ могли обнаружить муть при помощи микроскопа, получали, однако, положительный результатъ, пользуясь методомъ Тиндаля. На основаніи этихъ данныхъ, Бредигъ [3]) считаетъ характернымъ признакомъ коллоидальныхъ растворовъ «обнаруживаемую при помощи николя неоднородность». Работа Бредига заключаетъ полный сводъ данныхъ въ пользу положенія, что золи представляютъ не растворы, а чрезвычайно тонкія механическія суспензіи коллоидовъ. Открытый имъ способъ приготовленія солей металловъ при помощи распыливанія металловъ вольтовой дугой Бредигъ считаетъ новымъ доказательствомъ въ пользу этой теоріи. Важнѣйшимъ основаніемъ ея служитъ, однако, опалесценція коллоидальныхъ растворовъ. Весьма существенное значеніе пріобрѣтаютъ, поэтому, явленія опалесценціи, наблюдаемыя въ растворахъ неколлоидальныхъ.

Многими изслѣдователями были наблюдаемы своеобразныя явленія опалесценціи въ критической области растворовъ, когда температура раствора близка къ критической, а составъ раствора близокъ къ критическому составу. Ротмундъ [4]) такъ описываетъ это «весьма замѣчательное и загадочное явленіе»: «у большинства жидкостей» говоритъ онъ, «именно, съ наибольшей ясностью у тѣхъ, которыхъ изслѣдованіе могло быть произведено отчетливо и надежно, именно у фенола, изомасляной кисл., тріэтиламина и воды, метиловаго спирта и сѣрнистаго углерода, обнаруживалась при нагрѣваніи выше критической температуры растворенія ясная голубоватая опалесценція жидкости. Опалесценція уменьшается съ повышеніемъ температуры, ясно обнаруживается, однако, часто при температурѣ на 10° и выше критической и исчезаетъ при дальнѣйшемъ нагрѣваніи вполнѣ постепенно, такъ что невозможно указать какую-нибудь опредѣленную температуру, при которой явленіе начинается. Медленно охлаждая растворъ, начиная отъ температуры, при которой онъ болѣе не опалесцируетъ, я наблюдалъ слѣдующее: постепенно, безъ всякихъ признаковъ опредѣленнаго начальнаго момента, появлялся во всей массѣ жидкости лег-

---

[1]) Zeit. für phys. Chem. 8, 278.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 61, 148 (*1892*).

[3]) Anorganische Fermente von Dr. phil. Georg Bredig (*1901*).

[4]) Victor Rothmund. Zeit. für physik. Chem. Bd. 26, 433 (*1898*).

кій голубоватый туманъ, который по мѣрѣ охлажденія становился все гуще и яснѣе. При этомъ жидкость не теряла, однако, своей прозрачности, такъ что, напр., черезъ трубочку можно было съ ясностью видѣть дѣленія термометра. При дальнѣйшемъ охлажденіи появлялась затѣмъ, и при томъ очень рѣзко, молочная муть и тотчасъ жидкость раздѣлялась на два слоя. Эта странная опалесценція обнаруживалась лишь тогда, когда составъ раствора не былъ далекъ отъ критическаго».

Останавливаясь надъ вопросомъ о причинѣ этого явленія, авторъ разбираетъ ближайшее предположеніе, которое въ данномъ случаѣ могло бы представиться. Можно было бы, прежде всего, предположить, что опалесценція обусловливается образованіемъ въ растворѣ, ранѣе разложенія его на два слоя, мельчайшихъ капелекъ. Это предположеніе авторомъ устраняется на основаніи положенія лорда Кельвина [1]), по которому крупныя капли должны рости въ парахъ за счетъ мелкихъ, а также на основаніи аналогичнаго положенія Варбурга [2]) о бо̀льшей растворимости мелкихъ капель, чѣмъ крупныхъ. Жидкость, выдѣлившая мелкія капли, должна быть, поэтому, пересыщена въ отношеніи крупныхъ, и разъ наступившая муть должна быстро возрастать. Такой характеръ явленія и наблюдается при образованіи молочной мути, предшествующей разложенію раствора на два слоя; но наступившая опалесценція не усиливается при данной температурѣ и не ведетъ къ образованію двухъ слоевъ. Другого какого-нибудь объясненія этого замѣчательнаго явленія авторъ не рѣшается представить. Разностороннему изслѣдованію его посвящена работа Фридлендера: «über merkwürdide Erscheinung in der Umgebung des kritischen Punktes teilweise mischbaren Flüssigkeiten» [3]). Авторъ изслѣдовалъ внутреннее треніе, электропроводность, объемъ и показатель преломленія растворовъ изомасляной кислоты въ критической области; сопоставилъ эти данныя съ напряженностью опалесценціи и пришелъ къ выводу, что свойства раствора, и въ критической области вполнѣ опредѣленные температурой и составомъ, не мѣняются со временемъ. Не мѣняется современемъ и опалесценція, характерная для критической области. Максимумъ опалесценціи, повидимому, соотвѣтствуетъ критической концентраціи. Аналогично опалесценціи, измѣняются тем-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinb. 7, 63 (*1870*).
[2]) Wied. Ann., Bd **28**, 394 (*1886*).
[3]) Zeit. f. physik. Chem., Bd. **38**, 385 (*1901*).

пературные коэффиціенты внутренняго тренія. Коэффиціенты расширенія, температурные коэффиціенты электропроводности и показателей преломленія остаются почти постоянными вплоть до разложенія раствора и не обнаруживаютъ, слѣдовательно, никакой особенности въ критической области. Показатели преломленія опалесцирующихъ растворовъ показываютъ лишь минимальныя отклоненія отъ величинъ, которыя можно было бы ожидать, какъ слѣдствіе аддитивности для вполнѣ прозрачнаго раствора. Сверхъ того, авторъ разбираетъ нѣсколько предположеній о природѣ растворовъ, опалесцирующихъ въ критической области. Онъ, какъ и Ротмундъ, указываетъ на трудности, которыя возникаютъ при объясненіи опалесценціи присутствіемъ мельчайшихъ капелекъ. Опредѣленность, независимо отъ времени, свойствъ растворовъ въ критической области показываетъ, что, если опалесценція въ данномъ случаѣ зависитъ отъ мельчайшихъ капелекъ, діаметръ этихъ капелекъ долженъ для каждой данной температуры представлять совершенно опредѣленную величину. Дать картину условій, которыя для этого необходимы, авторъ не берется. Опредѣленнаго отвѣта на вопросъ о причинѣ опалесценціи растворовъ въ критической области не дано.

Въ настоящемъ изслѣдованіи я поставилъ себѣ задачей установить зависимость между опалесценціей и измѣненіями парціальной упругости пара въ критической области растворовъ. Измѣненія упругости пара являются важнѣйшей характеристикой растворовъ [1]). Можно было полагать, что столь характерное свойство растворовъ въ критической области должно отразиться въ своеобразныхъ измѣненіяхъ парціальныхъ упругостей пара образующихъ растворъ жидкостей. Необходимо было найти, прежде всего, пару жидкостей, не вполнѣ растворимыхъ, съ критической температурой растворенія достаточно низкой для удобнаго измѣренія какъ парціальной упругости, такъ и величинъ растворимости. Эти условія найдены въ растворахъ анилина и амилена (триметилэтилена). Максимальная температура, при которой происходитъ разложеніе этихъ растворовъ на два слоя (критическая температура) $+14^\circ{,}5$. При этой температурѣ упругость пара анилина ничтожна, и потому упругость пара надъ растворомъ совпадаетъ въ предѣлахъ погрѣшности наблюденій съ парціальной упругостью пара амилена. Растворы названной пары жидкостей и были подвергнуты изслѣдо-

[1]) Ж. Р. Х. О. **16**, 11 (*1884*). Объ упругости пара растворовъ.

ванію. Для полноты разбора найденныхъ соотношеній были изучены также нѣсколько паръ жидкостей съ аналогичнымъ различіемъ летучести.

II.

Методъ измѣренія парціальной упругости пара.

Благодаря указанному выбору матеріала, задача измѣренія парціальной упругости пара была значительно упрощена. Въ обычныхъ условіяхъ, т. е. когда необходимо принимать въ разсчетъ летучесть обоихъ входяшихъ въ составъ раствора тѣлъ, методы изслѣдованія подробно разобраны въ недавней работѣ Завидскаго [1]). Въ такихъ случаяхъ парціальныя упругости находятся косвенно по даннымъ для общей упругости пара раствора и по составу пара. Въ моихъ условіяхъ, когда летучестью одной изъ жидкостей можно было репнебречь, величины парціальной упругости пара могутъ быть найдены путемъ непосредственнаго наблюденія.

Въ этой формѣ предметъ уже частью разработанъ Раулемъ. Его извѣстныя изслѣдованія, давшія въ результатѣ простой законъ депрессій парціальной упругости пара, направлены были къ изученію слабыхъ растворовъ, бѣдныхъ малолетучей составной частью. При такихъ концентраціяхъ перемѣны состава раствора, связанныя съ манипуляціями статическаго метода, примѣненнаго Раулемъ, не вліяютъ существенно на концентрацію нелетучей составной части раствора. Въ моихъ опытахъ, съ растворами среднихъ концентрацій, главная задача—по возможности исключить перемѣны состава раствора, вызываемыя манипуляціями измѣренія упругости пара. Я остановился, поэтому, на динамическомъ методѣ, неоднократно примѣнявшемся и основанномъ на опредѣленіи вѣса пара, уносимаго опредѣленнымъ объемомъ воздуха изъ раствора, помѣщеннаго въ шариковый аппаратъ. Необходимо было только приспособить методъ къ работѣ съ весьма летучими жидкостями и принять мѣры къ достаточно точному регулированію температуры аппарата.

Вѣсъ уносимаго воздухомъ пара опредѣлялся по убыли вѣса шариковаго аппарата. Чтобы достигнуть точности и скорости взвѣшиваній, шариковый аппаратъ съ растворомъ погружался не въ водяную ванну, а въ ртутную (желѣзный клепанный стаканъ) и уже эта послѣдняя погружалась въ большую водяную ванну съ механической мѣшалкой.

---

[1]) Zeit. für phys. Chem. 35, 129, (*1900*).

Шариковый аппаратъ состоялъ изъ девяти шариковъ, общей емкостью около 40 куб. сант., расположенныхъ по три въ рядъ, какъ показано на рисункѣ (рис. 1). При такой формѣ вредное пространство аппарата, не наполненное растворомъ, доведено до

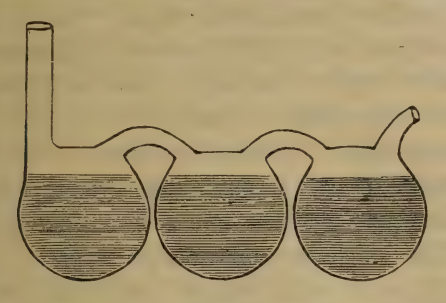


Рис. 1.

минимума. Вынувъ аппаратъ изъ ртутной ванны и обмахнувъ кисточкой, производили взвѣшиваніе на химическихъ вѣсахъ. Для достиженія согласныхъ результатовъ при взвѣшиваніи аппарата съ жидкостями, весьма летучими, необходимо было обратить особое вниманіе на запоры аппарата. Система шариковъ заканчивалась двумя вертикальными трубочками, изъ которыхъ одна, капиллярная, служила для отвода насыщеннаго парами воздуха, — другая, некапиллярная, приводившая воздухъ, служила, вмѣстѣ съ тѣмъ, и для наполненія аппарата растворомъ. Существенное значеніе представляетъ запоръ трубочки, уводящей воздухъ. Онъ осуществлялся, какъ изображено на рисункѣ (рис. 2). Главную часть этого запора составляетъ обыкновенный маленькій металлическій зажимъ, при помощи бокового прорѣза *a* охватывавшій шейку на концѣ капилляра *c*, при чемъ отверстіе капилляра зажималось тонкой прокладкой *b* изъ пробки.

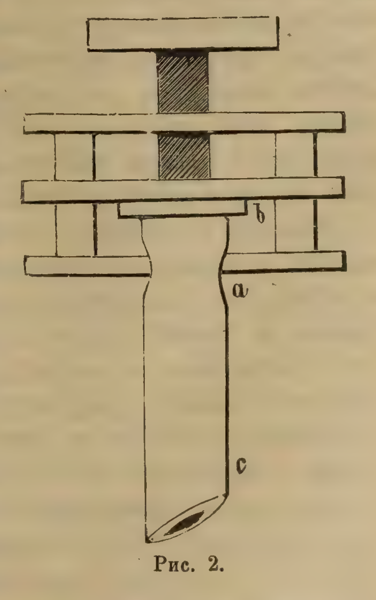


Рис. 2.

Приводящая воздухъ трубочка запиралась такимъ же зажимомъ, надѣтымъ непосредственно на короткій каучукъ. Въ такомъ видѣ аппаратъ взвѣшивался.

Въ опытахъ при температурѣ выше комнатной необходимо было, сверхъ того, устранить конденсацію пара въ верхнихъ частяхъ отводной вертикальной трубочки. Съ этой цѣлью верхняя ея часть вмѣстѣ съ зажимомъ окружалась металлическимъ змѣевикомъ, по которому пропускалась подогрѣтая вода. Чтобы устранить вліяніе внѣшней температуры на ртутную ванну съ шариковымъ аппаратомъ, въ желѣзный стаканъ на нѣкоторой высотѣ надъ ртутью помѣщалась толстая картонная крышка, черезъ которую проходили отводящія и приводящая трубочки шариковаго аппарата и термометръ, раздѣленный на 0°2. Пропускаемый черезъ шариковый аппаратъ воздухъ вытѣснялся водою изъ толстостѣннаго сосуда, погруженнаго въ ванну опредѣленной температуры и предварительно просушивался, проходя надъ сѣрной кислотой. Вода, служившая для вытѣсненія воздуха, поступала изъ маріотова сосуда, взвѣшиваніемъ котораго опредѣлялся объемъ вытѣсненнаго воздуха. Трубочка, приводившая въ шариковый аппаратъ воздухъ, сообщалась съ водянымъ манометромъ, который служилъ для измѣренія давленія внутри прибора и для испытанія передъ началомъ опыта, держитъ-ли приборъ при запертомъ затворѣ. Кромѣ этого испытанія производился также контроль при помощи взвѣшиванія: шариковый аппаратъ наполнялся летучей жидкостью, погружался въ ртутную ванну и взвѣшивался, затѣмъ снова погружался въ ртутную ванну на время продолжительности опыта и снова взвѣшивался. Общій видъ прибора представленъ на прилагаемой въ концѣ статьи таблицѣ (рис. 8, табл. VIII).

Растворы составлялись взвѣшиваніемъ въ колбѣ съ притертой пробкой и колпачкомъ (сначала отвѣшивалась нелетучая жидкость) и затѣмъ, послѣ перемѣшиванія, вводились въ аппаратъ при помощи сифона съ тонкой трубочкой, проходившей черезъ широкую трубочку шариковаго аппарата до шарика. Опыты производились слѣдующимъ образомъ. Шариковый аппаратъ, наполненный жидкостью, погружался на нѣкоторое время незакрытымъ въ ртутную ванну и затѣмъ взвѣшивался. Послѣ взвѣшиванія онъ снова погружался въ ртутную ванну, приводящая воздухъ трубочка сообщалась съ манометромъ, черезъ нѣкоторое время открывалась выводящая воздухъ трубочка и затѣмъ впускался медленный токъ воздуха. Опытъ длился около получаса. Температура газометра съ воздухомъ поддерживалась при 18°, при чемъ вычисленіе могло быть упрощено устраненіемъ поправки на температурное расширеніе воздуха и формула приведена къ слѣд. виду:

$$S = \frac{g/v(B_0+h)}{g/v+(B_0+h-15.3)n}$$

S—искомая упругость пара, g—вѣсъ унесеннаго воздухомъ пара (убыль вѣса шариковаго аппарата), v—объемъ пропущеннаго воздуха, измѣренный при 18°, B_0—высота барометра при 0°, h—высота манометра въ миллиметрахъ ртути и n—отношеніе частичнаго вѣса летучей жидкости къ частичному вѣсу воды (18).

При испытаніи способа необходимо, прежде всего, убѣдиться, что при изслѣдованіи растворовъ измѣненіе состава раствора во время опыта не достигаетъ послѣдняго шарика и вычисленныя величины упругости пара могутъ быть признаны соотвѣтствующими подвергнутому изслѣдованію раствору. Контролемъ могло служить сравненіе результатовъ, которые получалось при повторномъ пропусканія воздуха черезъ аппаратъ съ тѣмъ же зарядомъ. Оказалось, что въ огромномъ большинствѣ случаевъ различіе результатовъ не превышаетъ 0,25°/₀ и могло быть приписано погрѣшности въ опредѣленіи температуры раствора. Для примѣра привожу данныя для трехъ растворовъ амилена и анилина при 25,1°, при чемъ черезъ M — я обозначаю содержаніе амилена въ частичныхъ процентахъ, черезъ Z — время пропусканія воздуха; всѣ остальныя обозначенія, какъ въ формулѣ. Подъ рубрикой I приведены данныя для перваго опыта, подъ рубрикой II — данныя повторнаго опыта съ тѣмъ же зарядомъ.

$M = 50,1$.

I.	II.
$z = 55$ минутъ	$z = 35$ минутъ.
$v = 272,9$ куб. сан.	$v = 291,15$ к. сант.
$g = 1,1665$ гр.	$g = 1,2395$
$h = 0,1$ миллим.	$h = 0,1$
$B_0 = 761,2$	$B_0 = 761,7$
$S = 453,5$	$S = 452,7$

$M = 59,8$.

I.	II.
$z = 35$ мин.	$z = 35$ мин.
$v = 261,5$ куб. сант.	$v = 271,35$
$g = 1,108$ гр.	$g = 1,1520$
$h = 0,12$	$h = 0,12$
$B_0 = 749,3$	$B_0 = 749,7$
$S = 447,7$	$S = 448,0$

$M = 77,7$.

I.	II.
$z = 40$ мин.	$z = 25$ мин.
$v = 255,9$ к. сант.	$v = 136,7$ к. сант.
$g = 0,8970$ гр.	$g = 0,4715$ гр.
$h = 0,1$	$h = 0,1$
$B_0 = 743,8$	$B_0 = 744,4$
$S = 411,7$	$S = 408,5$

Для первыхъ двухъ растворовъ результаты перваго опыта и повторнаго весьма близки, при чемъ второй опытъ даетъ и большую, и меньшую величину, слѣдовательно, измѣненіе состава раствора въ послѣднихъ шарикахъ не выходитъ изъ предѣловъ погрѣшностей опыта. Въ третьемъ растворѣ разница между результатомъ перваго опыта и повторнаго опыта больше погрѣшности наблюденія: происходящія во время опыта перемѣны состава раствора уже вліяютъ на результатъ. Этотъ опытъ относится къ той области растворовъ, гдѣ упругость пара сильно мѣняется съ концентраціей анилина. Въ такихъ случаяхъ можно достигнуть лучшаго согласія, уменьшая объемъ пущеннаго воздуха безъ ущерба для точности опытовъ, если упругость велика. Такъ, для раствора изопептана и нитробензола, содержавшаго 78,2 мол. проц. нитробензола и относящагося къ растворамъ съ упругостью пара, сильно мѣняющейся при измѣненіи состава раствора, получено при пропускѣ всякій разъ около 300 куб. сант. воздуха при 18,1°: для перваго опыта $S=479,6$, для повторнаго съ тѣмъ же зарядомъ $S=468,1$. При столь значительныхъ величинахъ упругости пара можно ограничиваться, однако, гораздо меньшими пропусками воздуха, какъ показываютъ, напр., числа для раствора изопептана и нитробензола при $M=5,9$ и $t=18°1$: въ первомъ опытѣ при $v=77$ куб. сант. $S=514,1$, — въ повторномъ при $v=100,4$, $S=514,4$. Величина g/v входитъ, какъ слагаемое, и въ знаменатель формулы, выражающей упругость пара; поэтому чѣмъ больше эта величина, тѣмъ меньше вліяетъ погрѣшность ея опредѣленія на величину упругости пара, а при упругостяхъ въ нѣсколько сотъ миллиметровъ погрѣшность упругости пара въ нѣсколько разъ меньше, чѣмъ погрѣшность въ опредѣленіи g/v. Въ силу этой особенности метода, такъ какъ во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ приходилось имѣть дѣло съ упругостями этого порядка, можно было пренебречь вѣсомъ уносимой воздухомъ нелетучей жидкости. Литръ воздуха уноситъ, напр., изъ чистаго нитробензола при 18° 2—3 миллиграмма, что соотвѣтствуетъ упругости пара 0,3—0,4 мм. и составляетъ въ отношеніи величины g/v для приведеннаго раствора, бѣднаго изопентаномъ ($M=78,2$) меньше, чѣмъ 0,1%. Всѣ полученныя числа контролировались повторнымъ опытомъ съ тѣмъ же зарядомъ и результатъ считался удовлетворительнымъ, если разница не превышала 0,3%. Тотъ же пріемъ примѣнялся и для контроля чистоты служившихъ для опытовъ летучихъ жидкостей. При недостаточной очисткѣ жидкостей получались значительныя различія результатовъ перваго и повторнаго опытовъ. Такъ, для

амилена, недостаточно очищеннаго, при 18,1°, первый опытъ давалъ $S = 389,6$, повторный $S = 385,2$. Для эфира при 25,1 первый опытъ давалъ $S = 541,7$, повторный — 539,0. Такія различія указывали на необходимость новой очистки, при чемъ отличный результатъ достигался продолжительнымъ продуваніемъ воздуха. Амиленъ, тщательно отмытый отъ спирта, высушенный и подвергнутый продолжительному продуванію воздуха, далъ результаты:

t	S	
	I.	II.
0°	180,6	180,5
14,1°	330,8	331,3
18,1°	391,1	389,7

Съ эфиромъ, тщательно очищеннымъ, получены были въ рядѣ опытовъ для S величины, колебавшіяся при 18° въ предѣлахъ 412—414 мм., въ среднемъ 413 мм., при 25°—540 мм. По Рамзаю и Юнгу [1]) упругость пара эфира при 18°—408 мм., при 25°—541. Само собой разумѣется, что столь удовлетворительное согласіе съ величинами упругости пара, измѣряемыми непосредственно, возможно лишь въ томъ случаѣ, если плотность насыщеннаго пара изслѣдуемаго вещества въ воздухѣ близка къ теоретической, соотвѣтствующей его частичному вѣсу, какъ это принято въ формулѣ. Для цѣли настоящаго изслѣдованія существенное значеніе представляетъ, впрочемъ, не столько абсолютная точность величинъ, сколько сравненіе ихъ между собой.

III.

Граница однородности въ критической области растворовъ.

Имѣя въ виду прослѣдить зависимость между составомъ раствора и величинами упругости пара въ критической области, необходимо точно установить границы однородности въ этой области. Необходимо остановиться, прежде всего, надъ вопросомъ, съ какой степенью достовѣрности устанавливаются, путемъ обычныхъ наблюденій надъ взаимной растворимостью жидкостей, границы однородности, именно, въ критической области. Здѣсь мы встрѣчаемся съ явленіями опалесценціями, какъ бы указывающими на потерю растворомъ однородности, ранѣе раздѣленія его на два слоя. Избранная мной пара жидкостей, амиленъ и анилинъ, обнаруживаетъ весьма ярко явленія опалесценціи вполнѣ соотвѣтственно тому, какъ это

[1]) Таблицы Ландольта.

описалъ для другихъ случаевъ Ротмундъ. Что считать границей однородности въ этихъ условіяхъ? Ротмундъ, какъ и другіе изслѣдователи, считаетъ здѣсь моментомъ наступленія неоднородности появленіе густой молочной мути, а не болѣе или менѣе ярко выраженную опалесценцію. Весьма благопріятнымъ условіемъ въ данномъ случаѣ являются характерныя свойства мути, именно, ея густой молочный видъ, дающій возможность установить температуру ея появленія съ большой точностью, несмотря на сильную опалесценцію раствора. По мѣрѣ удаленія отъ критическаго раствора опалесценція становится менѣе замѣтной, но, вмѣстѣ съ тѣмъ, и внѣшній видъ мути, появляющейся передъ разслаиваніемъ раствора, мѣняется; она постепенно утрачиваетъ молочный видъ, становится болѣе прозрачной и, наконецъ, является въ видѣ пыли, трудно отличимой [1]). Вдали отъ критическаго раствора часто въ предѣлахъ многихъ десятыхъ долей градуса представляется сомнительнымъ, наступилъ-ли моментъ неоднородности раствора или нѣтъ, хотя при этомъ опалесценція на глазъ совершенно отсутствуетъ.

Ротмундъ полагаетъ, что оптическій эффектъ появленія мути тѣмъ рѣзче, методъ тѣмъ чувствительнѣе, чѣмъ больше разница показателей преломленія образующихъ растворъ жидкостей.

Подобное же предположеніе высказываетъ и Гёсри [2]). По этому поводу Фридлендеръ справедливо замѣчаетъ, что, если бы различіе въ показателяхъ преломленія играло столь существенную роль, то наименѣе чувствительно обнаруживалось бы появленіе мути передъ разслаиваніемъ растворовъ, близкихъ къ критическому, такъ какъ здѣсь различіе въ составѣ слоевъ и, слѣдовательно, ихъ показателей преломленія наименьшее. Въ дѣйствительности же мы имѣемъ какъ разъ обратное. Не подтверждаетъ также указаннаго предположенія приводимое Фридлендеромъ сопоставленіе погрѣшностей наблюденій Ротмунда для отдѣльныхъ паръ жидкостей. Такъ, въ растворахъ метилэтилкетона и воды разница наблюдаемыхъ температуръ появленія и исчезанія мути въ одномъ и томъ же растворѣ достигала 3,6°, тогда какъ въ растворахъ гексана и метиловаго спирта она не превышала 0,8°, хотя разница показателей преломленія въ обоихъ случаяхъ одна и та же (0,047 для n_D при 20°). Весьма часто погрѣшность наблюденія значительно меньше только-что приведенной. Гёсри указываетъ, что въ растворахъ триэтиламина и воды

[1]) Фридлендеръ l. c.

[2]) Guthrie. Phil. Mag. (5), 18, 30. 504 (*1884*).

появленіе и исчезаніе мути настолько отчетливо, что этотъ моментъ съ ясностью наблюдается въ предѣлахъ 0,025°. Причины, вліяющія на степень точности опредѣленія границъ однородности въ растворахъ жидкостей, остаются невыясненными. Въ нижеслѣдующемъ я привожу соображенія, которыя, какъ мнѣ кажется, удовлетворительно рѣшаютъ вопросъ. Яркость оптическаго эффекта появленія мути въ растворѣ зависитъ, прежде всего, отъ ея массы. При опредѣленномъ измѣненіи температуры насыщенный растворъ выдѣляетъ опредѣленнаго объема слой новаго раствора. Этотъ новый растворъ виситъ сначала въ жидкости въ видѣ мути, которая наблюдается тѣмъ отчетливѣе, чѣмъ больше относительный объемъ имѣющаго выдѣлиться слоя. Пусть единица объема насыщеннаго при температурѣ t раствора содержитъ v объемовъ растворителя A. При измѣненіи температуры t на Δt выдѣлится слой раствора, содержащій въ единицѣ объема v_{11} объемовъ жидкости A, а первоначальный растворъ измѣнитъ свой составъ на Δv и будетъ представлять содержаніе $v_1 = v + \Delta v$. Жидкость A распредѣлится такимъ образомъ, что въ одномъ слоѣ объемъ ея будетъ Xv_{11}, въ другомъ $(1-x)(v+\Delta v)$. Объемъ выдѣлившагося слоя X опредѣляется уравненіемъ

$$xv_{11} + (1-x)\ (v + \Delta v) = v,$$

откуда

$$x = \frac{\Delta v}{v_1 - v_{11}} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (I)$$

т. е. объемъ слоя, выдѣляющагося при данномъ измѣненіи температуры насыщеннаго раствора, тѣмъ больше, чѣмъ меньше разница въ составѣ обоихъ слоевъ и чѣмъ больше происшедшее при этомъ измѣненіе въ составѣ первоначальнаго раствора. Чувствительность метода опредѣленія границъ однородности растворовъ путемъ наблюденій надъ появленіемъ мути тѣмъ больше, чѣмъ быстрѣе муть возростаетъ съ измѣненіемъ температуры, чѣмъ быстрѣе возрастаетъ объемъ начавшаго выдѣляться раствора. Чувствительность метода, слѣдовательно, пропорціональна отношенію dx/dt, для котораго изъ формулы (I) находимъ выраженіе:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dv/dt}{v_1 - v_{11}} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (II).$$

Это выраженіе устанавливаетъ зависимость между чувствительностью метода и формой кривой растворимости: появленіе мути въ растворахъ жидкостей наблюдается тѣмъ чувствительнѣе, чѣмъ площе въ данной точкѣ кри-

*

вая, выражающая зависимость между температурой и составомъ насыщеннаго раствора и чѣмъ меньше разстоянiе между точками этой кривой, лежащими на одной и той же горизонтали. Для критическаго раствора $\frac{dv}{dt}$ достигаетъ наибольшей величины, именно $\frac{dv}{dt}=\infty$, а v_1-v_{11}—наименьшей, поэтому методъ прiобрѣтаетъ наибольшую, можно сказать, безграничную чувствительность.

Подобную же чувствительность должны представлять всѣ растворы, соотвѣтствующiе участкамъ кривой, близкимъ къ горизонтальной прямой линiи, для которыхъ $\frac{dv}{dt}$ близко къ ∞.

Указанная Гёсри необыкновенная чувствительность къ перемѣнѣ температуры насыщенныхъ растворовъ триметиламина и воды относится къ этому случаю: кривая (температуры помутнѣнiя въ зависимости отъ состава) въ предѣлахъ состава 15%—50% чрезвычайно близка къ горизонтальной прямой. Въ критической области кривыя, какъ общее правило, являются весьма пологими. Въ связи съ этимъ находится большая чувствительность метода и характерный молочный видъ мути въ этой области: при незначительномъ измѣненiи температуры насыщеннаго раствора онъ выдѣляетъ много новаго раствора, образуетъ обильную муть, сообщающую жидкости молочный видъ. Въ растворахъ, удаленныхъ отъ критическаго, соотвѣтствующихъ крутопадающимъ частямъ кривой, при небольшомъ измѣненiи температуры насыщеннаго раствора выдѣляется весьма мало новаго раствора, незначительное количество мути и растворъ кажется прозрачнымъ. Въ критическомъ растворѣ, при ничтожномъ измѣненiи температуры:

$$v_1-v_{11}=2dv \text{ и } x=\frac{dv}{2dv}=1/2,$$

т. е. критическiй растворъ, утрачивая однородность при незначительномъ измѣненiи температуры, образуетъ два слоя равнаго объема. Эта характерная особенность раствора критическаго состава можетъ обнаруживаться и при температурахъ, значительно удаленныхъ отъ критической, если кривая температуръ помутнѣнiя симметрична относительно ординаты критическаго раствора. Во всякомъ случаѣ она можетъ облегчать отысканiе критическаго состава раствора. Всѣ изложенныя соображенiя показываютъ, что именно въ критической области границы однородности должны отличаться наибольшей отчетливостью, а потому наблюдаемую

вблизи этихъ границъ опалесценцію слѣдуетъ признать самостоятельнымъ явленіемъ, отличнымъ отъ нарушеній однородности въ силу законовъ взаимной растворимости жидкостей. Необходимо признать рѣзкую границу между областью настоящей неоднородности растворовъ и областью опалесценціи. Какъ и предыдущіе изслѣдователи, я считаю границей однородности въ критической области температуры появленіе характерной молочной мути.

Опредѣленіе границъ однородности въ растворахъ анилина и амилена было выполнено при помощи метода В. Ф. Алексѣева, съ успѣхомъ примѣнявшагося во многихъ случаяхъ для изслѣдованія взаимной растворимости жидкостей. Амиленъ (триметилэтиленъ) былъ полученъ изъ чистаго третичнаго амиловаго спирта нагрѣваніемъ съ обезвоженной щавелевой кислотой, промытъ тщательно водой, высушенъ хлористымъ кальціемъ, обработанъ металлическимъ натріемъ и перегнанъ. Анилинъ былъ взятъ кальбаумовскій, чистый, просушенъ ѣдкимъ кали и перегнанъ. Опыты производились въ запаянныхъ трубкахъ съ растворами, въ нихъ же составленными по вѣсу. Полученные результаты приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ, въ которой p — обозначаетъ процентное содержаніе анилина въ растворѣ, M—число частицъ анилина въ 100 частицахъ раствора, t—температура появленія мути въ растворѣ.

Таблица 1.

Границы однородности растворовъ анилина и амилена.

M	p	t
16,1	20,2%	3,°9
17,4	23,2%	6,°8
22,6	28,0%	10,°1
40,7	47,7%	14,°3
44,48	51,56%	14,°45
44,52	51,59%	14,°5
49,4	56,5%	14,°28
53,5	60,4%	14,°15
57,6	64,4%	13,°2
64,5	70,8%	11,°2
65,2	71,5%	10,°7
76,8	81,5%	—0,°15

На основаніи этихъ данныхъ построена кривая (рис. 7 таблицы VIII), въ которой абсциссы выражаютъ частичный процентъ анилина въ растворѣ (M), а ординаты—температуру появленія мути (t).

Наибольшая ордината соотвѣтствуетъ раствору, содержащему около 51,2%, или 44,5 частичныхъ процентовъ анилина. Растворъ такого состава при охлажденіи, хотя бы незначительномъ, ниже 14,5°, сразу становится молочнымъ, непрозрачнымъ и раздѣляется затѣмъ на два слоя равнаго объема, что и представляетъ характерный признакъ критическаго состава. Какъ этотъ растворъ, такъ и образующіеся изъ него два слоя сильно опалесцируютъ. Растворы близкаго состава тоже опалесцируютъ, при пониженіи температуры образуютъ также характерную молочную муть, но разлагаются затѣмъ на два слоя неодинаковаго объема.

IV.

Парціальная упругость пара въ критической области.

Упругость пара амилена въ растворахъ его и анилина изучена при 0°, 8,1°, 14,1°, 18,1° и 25,1°. Первыя двѣ серіи относятся къ области съ преобладаніемъ смѣсей двухъ растворовъ; въ третьей серіи при 14,1° такія неоднородныя системы входятъ лишь небольшимъ среднимъ участкомъ; въ четвертой серіи при 18,1° всѣ смѣшенія уже представляютъ одну фазу, лишь съ болѣе или менѣе ясно выраженной опалесценціей въ среднемъ участкѣ; наконецъ, пятая серія характеризуетъ однородные растворы безъ видимыхъ на глазъ признаковъ опалесценціи. Результаты приведены въ нижеслѣдующихъ таблицахъ, гдѣ M обозначаетъ содержаніе анилина въ растворѣ, выраженное въ частичныхъ процентахъ, S — упругость пара амилена.

Таблица 2.

Анилинъ—амиленъ.

$t = 0°$

№	M	S
1	0	180,6 мм.
2	10,9	168,9 »
3	два слоя	164,8 »
4	81,5	162

Таблица 3.

Анилинъ—амиленъ.

$t = 8,1°$.

№	M	S
5	0	257,8
6	10,9	241,5
7	два слоя	238,1
8	75	234

Таблица 4.

Анилинъ—амиленъ.

$t = 14,1°$.

№	*M*	*S*
9	0	331,0 мм.
10	7,5	315,0
11	20	308,3
12	25,3	303,0
13	31,1	303,2
14	42,2	301,8
15	45,5	302,0
16	50,7	302,6
17	59,8	303,1
18	65,3	301,0
19	75	291,6
20	80	273,0

Таблица 5.

Анилинъ—амиленъ.

$t = 18,1°$.

№	*M*	*S*
21	0	391
22	24,2	354,9
23	35,1	352,2
24	49	351
25	69,9	342,7
26	73,1	336,5
27	82	303,1

Таблица 6.

Анилинъ—амиленъ.

$t = 25,1°$.

№	*M*	*S*
28	0	498,9
29	9,2	476,6
30	28,2	458,9
31	49,2	453,8
32	50,1	453,1
33	59,8	447,9
34	66,7	444,2
35	77,7	411,8
36	89,7	295,4

Эти результаты представлены въ формѣ кривыхъ на прилагаемой въ концѣ статьи таблицѣ VIII (рис. 1), причемъ абсциссы выра-

жаютъ частичный процентъ анилина (*M*) въ растворѣ, а ординаты упругость пара амилена (*S*); пунктиромъ нанесенная кривая представляетъ на основаніи данныхъ, приведенныхъ въ предъидущей главѣ, границу однородности растворовъ. Существенная особенность кривыхъ — необыкновенная постепенность въ измѣненіи ихъ формы съ температурой. Постепенность эта такъ велика, что по формѣ кривыхъ совершенно нельзя было-бы установить границъ однородности этихъ растворовъ. При 25,1° средняя часть кривой весьма близка къ прямой съ весьма слабымъ уклономъ; при 18,1° средній участокъ въ предѣлахъ погрѣшности опытовъ приближается къ горизонтальной прямой; при 14,1° къ среднему горизонтальному участку, отвѣчающему настоящимъ смѣсямъ, примыкаютъ еще съ обѣихъ сторонъ значительной длины участки также неотличимые въ предѣлахъ погрѣшности наблюденій отъ горизонтальной прямой.

Мы находимъ здѣсь чрезвычайно характерную особенность: въ критической области растворы чрезвычайно близки къ смѣсямъ, при одной фазѣ упругость пара здѣсь остается въ предѣлахъ погрѣшности наблюденій столь же постоянной, какъ въ случаѣ двухъ фазъ. Можно было бы и въ данномъ случаѣ предполагать, что въ критической области мы имѣемъ дѣло въ дѣйствительности не съ растворами, не съ одной фазой перемѣннаго состава, а съ двумя фазами постояннаго состава. Однако, какъ видно изъ предъидущей главы, именно вблизи критической точки границы области двухъ фазъ устанавливаются съ наибольшей отчетливостью. Указанное предположеніе опровергается и данными упругости пара. Участокъ кривой, сливающійся въ предѣлахъ погрѣшности наблюденій съ горизонтальной прямой, тянется, напр., при 14,1° внѣ области двухъ фазъ, отъ содержанія примѣрно 23 молекул. процентовъ анилина до 36. Чтобы объяснить одинаковую упругость пара этихъ растворовъ превращеніемъ раствора въ двѣ фазы, нужно допустить такія перемѣны въ составѣ начальнаго раствора, которыя должны были вызвать образованіе новой фазы въ весьма большомъ количествѣ. Для превращенія раствора состава 23 мол. проц. анилина въ смѣсь двухъ фазъ, съ общимъ содержаніемъ 36 мол. проц., необходимо, чтобы во второмъ случаѣ въ 100 объемахъ смѣси содержалось-бы около 17 объемовъ чистаго анилина, а, слѣд., еще болѣе того анилина съ нѣкоторымъ содержаніемъ амилена. Трудно понять, почему такое количество новой фазы не вызвало-бы обра-

зованія слоя, особенно принимая во вниманіе значительную разницу въ данномъ случаѣ удѣльныхъ вѣсовъ составляющихъ раствора.

Однородность растворовъ критической области могла-бы быть также подвергнута сомнѣнію въ виду ихъ опалесценціи; но оптическій эффектъ этого явленія вызывается крайне незначительными массами. Достаточно весьма незначительнаго количества вещества въ видѣ тонкой мути, чтобы вызвать рѣзкія явленія опалесценціи, какъ въ этомъ я убѣдился, приготовляя при помощи прибавки къ водѣ спиртового раствора мастикса, мутную жидкость съ опалесценціей примѣрно такой силы, какъ въ критической области растворовъ. Очевидно, что образованіе такой мути, которая вызываетъ опалесценцію въ критической области, какую-бы относительную пропорцію вещества она ни заключала, не можетъ быть связано съ чувствительными измѣненіями состава раствора. Не смотря на присутствіе этой мути, составъ однородной массы раствора не отличается чувствительно отъ того, который вычисляется, не принимая въ разсчетъ мути.

Крайне незначительныя измѣненія упругости пара должны быть признаны характеристикой одной фазы перемѣннаго состава въ критической области.

Полученные результаты для растворовъ критической области устанавливаютъ тѣсную связь между этими растворами и растворами коллоидальными. Уже извѣстны нѣкоторые общіе признаки тѣхъ и другихъ растворовъ (опалесценція, устойчивая пѣна, увеличенная вязкость). Найденная зависимость между составомъ и упругостью пара растворовъ критической области заставляетъ признать здѣсь глубокую аналогію. И въ критической области диффузія должна происходить чрезвычайно медленно. И эти растворы можно характеризовать какъ состоянія почти безразличнаго равновѣсія въ отношеніи перемѣнъ концентраціи. Перемѣны состава раствора почти не требуютъ затраты работы: какъ въ коллоидальныхъ растворахъ, такъ и въ растворахъ критической области, достаточно ничтожныхъ причинъ, чтобы вызвать мѣстныя нарушенія однородности раствора. Эта особенность, какъ мнѣ кажется и какъ я постараюсь показать далѣе, и можетъ служить исходнымъ пунктомъ для объясненія явленій опалесценціи въ обоихъ случаяхъ.

Доказательствомъ въ пользу того, что своеобразная форма кривыхъ упругости пара растворовъ въ критической области съ почти

горизонтальными участками дѣйствительно характеризуетъ истинные, однородные растворы, можетъ служить также сравненіе формъ кривыхъ для одной и той же пары жидкостей при разныхъ температурахъ и для разныхъ паръ жидкостей при одной и той же температурѣ. При одной и той же парѣ мы находимъ вполнѣ постепенное измѣненіе формы кривой, начиная отъ температуръ, при которыхъ растворы свободны отъ всякихъ видимыхъ признаковъ неоднородности, и кончая температурами, при которыхъ, въ значительномъ интервалѣ состава, смѣшенія представляются двѣ фазы. Такую постепенность перемѣны формы кривой парціальной упругости пара, но только въ большемъ масштабѣ, представляетъ сравненіе кривыхъ различныхъ паръ жидкостей. На приложенной въ концѣ статьи таблицѣ VIII представлены различныя формы кривыхъ парціальной упругости, построенныя по нижеслѣдующимъ даннымъ.

Таблица 7.

Іодистый метилъ—нитробензолъ.

$t = 18,1°$.

№	M	S
1	0	310,7
2	19,7	260,5
3	40	210,7
4	50	185,4
5	66,6	137,1
6	82	79,5

Таблица 8.

Эфиръ—нитробензолъ.

$t = 18,1°$.

№	M	S
1	0	41
2	16	359
3	40,3	294,6
4	50,9	261,6
5	59,1	232,3
6	63,9	215,7
7	66,6	203,5
8	75	166,3
9	76	160,9
10	86,6	98,7
11	92,5	59,53

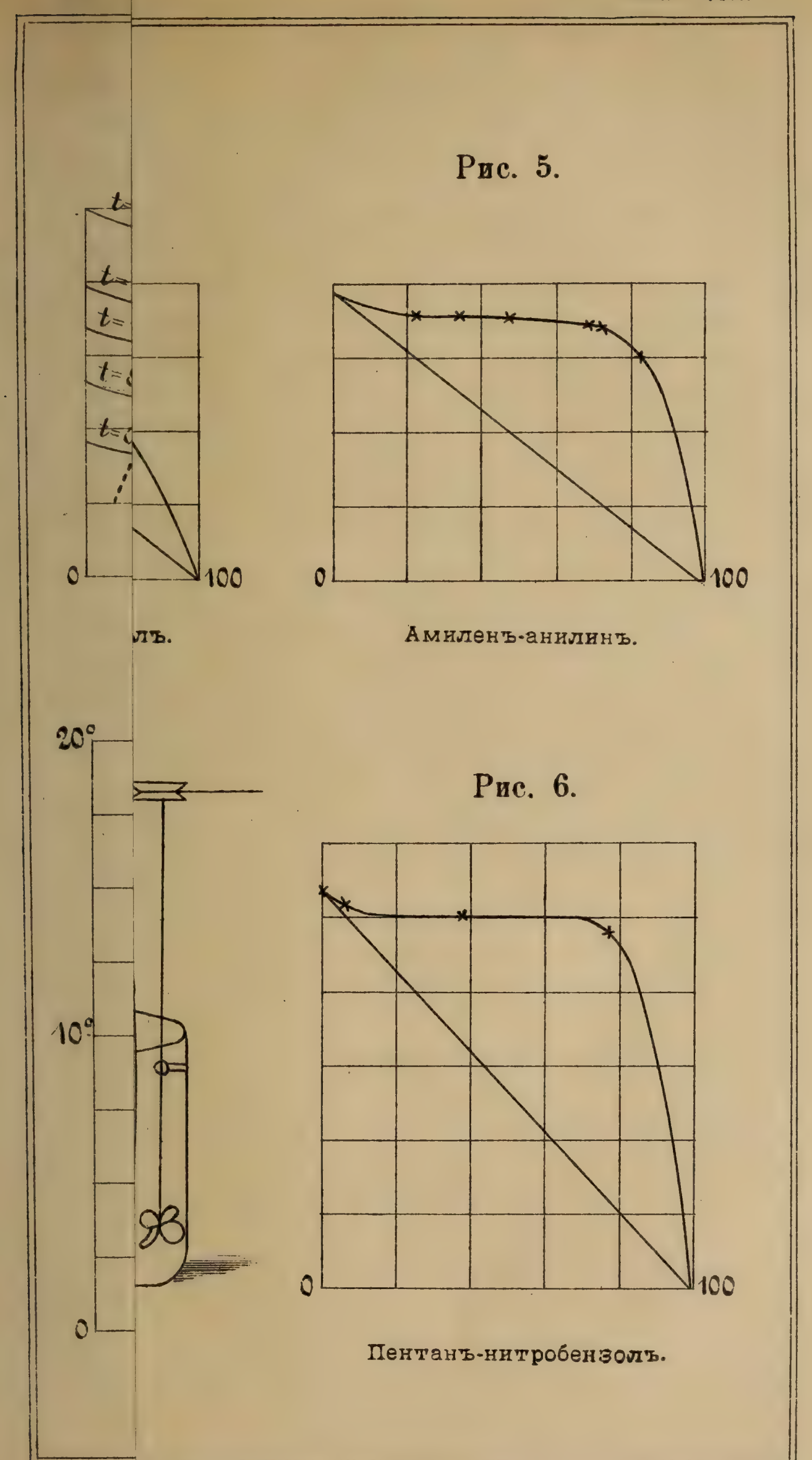

t=
t=
t=
t=
t=
0
100
лъ.
20°
10°
0
Кѣ
Рис. 5.
0
100
Амиленъ-анилинъ.
Рис. 6.
0
100
Пентанъ-нитробензолъ.



Таблица 9.

Амиленъ—нитробензолъ.

$t = 18,1^\circ$.

№	M	S
1	0	391
2	16,5	351,2
3	32,3	332,9
4	41,6	323,7
5	59,9	294,8
6	66,6	263,8
7	78,8	207,9

Таблица 10.

Пентанъ—нитробензолъ.

$t = 18,1^\circ$.

№	M	S
1	0	536,3
2	5,9	514,3
3	два слоя	504,0
4	78,2	479,6

Числа для упругости пара амилена въ растворѣ его съ анилиномъ при 18°,1, послужившія для построенія соотвѣтствующей кривой (рис. 5, таб. VIII), приведены въ таб. 2. Для удобства сравненія кривыхъ нанесены также прямыя, которыя должны были-бы выражать измѣненія упругости пара, если-бы онѣ строго слѣдовали закону Рауля при всѣхъ концентраціяхъ. Въ одномъ случаѣ, именно въ растворахъ нитробензола и іодистаго метила, кривая проходитъ довольно близко къ Раулевской прямой. Во всѣхъ остальныхъ случаяхъ кривыя поднимаются на значительную высоту надъ прямой закона Рауля, при чемъ нельзя не замѣтить вполнѣ однообразныхъ измѣненій ихъ формы. У всѣхъ кривыхъ при началѣ координатъ замѣчается вогнутость, смѣняющаяся далѣе выпуклостью. Вогнутость и выпуклость тѣмъ больше, а соединяющая ихъ средняя часть кривой тѣмъ ближе къ горизонтальной прямой, чѣмъ выше кривая поднимается надъ Раулевской прямой. Въ крайнемъ случаѣ, въ растворахъ нитробензола и пентана, средняя часть кривой замѣнена на значительномъ протяженіи горизонтальной прямой, соотвѣтствующей двумъ фазамъ. Факторы, вызывающіе отступленія отъ закона Рауля, усиливаясь приводятъ къ нарушеніе однородности, къ неполной растворимости жидкостей.

Я имѣлъ случай уже указывать на то, что явленія неполной растворимости жидкостей могли бы быть связаны съ формой кривыхъ парціальной упругости пара путемъ аналогичнымъ тому, какой принятъ въ теоріи фанъ-деръ-Ваальса для объясненіи превращенія газа въ двѣ фазы, жидкость и паръ. При этомъ переходъ отъ смѣси двухъ фазъ къ однородному раствору долженъ совершаться, какъ я указалъ, при температурѣ аналогичной критической температурѣ газовъ. Образованіе однороднаго раствора невозможно въ такой пропорціи, при которой парціальная упругость растворителя убываетъ съ возрастаніемъ концентраціи. Отсюда естественно предположеніе, что двѣ фазы появляются на смѣну однороднаго раствора тогда, когда въ нѣкоторыхъ предѣлахъ его состава должно было бы наступить такое паденіе парціальныхъ упругостей пара [1]). Согласно этому предположенію, кривыя парціальной упругости пара для однородныхъ системъ должны представлять непрерывное измѣненіе формъ, приближаясь къ температурѣ разложенія раствора на два слоя. Приведенныя мной данныя показываютъ, что эти перемѣны формъ кривыхъ отличаются дѣйствительно полной непрерывностью. Аналогичныя моимъ соображенія касательно перехода однородныхъ системъ въ двѣ жидкія фазы развивали позднѣе Оствальдъ [2]) и Ротмундъ [3]), при чемъ Оствальдъ, пользуясь ими, пришелъ къ весьма простому выводу относительно способа, которымъ могъ бы быть установленъ составъ критическаго раствора. Оствальдъ доказываетъ, что при критической температурѣ и при критической концентраціи составъ раствора и составъ пара одинаковы и что, поэтому, изслѣдуя составъ перегона данной пары жидкостей ниже критической температуры растворенія, находимъ составъ критическаго раствора. Этотъ выводъ нельзя признать правильнымъ, что наглядно видно въ случаяхъ, подобныхъ мною изученнымъ [4]).

---

[1]) Объ упругости пара растворовъ. Ж. Р. Х. О., 16, 68 (*1884*).

[2]) Wied. Ann. 63, 336 (*1897*).

[3]) i. c.

[4]) Оствальдъ (i. c.) полагаетъ, что совпаденіе состава раствора и состава пара должно имѣть мѣсто не только для случаевъ максимума и мининума упругости пара, какъ это мной установлено, но и въ поворотныхъ точкахъ кривой, когда первая производная упругости пара по составу также равна нулю. Это заключеніе ошибочно. Въ точкахъ, смѣжныхъ съ поворотной, составъ пара долженъ уклоняться въ одинаковую сторону отъ состава раствора, а потому и въ поворотной точкѣ уклоненіе должно быть въ ту же сторону: здѣсь разность въ составѣ пара и раствора не должна переходить черезъ нуль, какъ въ максимумѣ, или въ минимумѣ.

Такіе растворы даютъ паръ, содержащій одну изъ составныхъ частей почти въ чистомъ видѣ. Въ растворахъ средней крѣпости отношеніе между вѣсомъ нелетучей жидкости и вѣсомъ летучей въ парахъ близко къ нулю; и различіе между составомъ пара и составомъ раствора громадно и ихъ совпаденіе въ критической точкѣ невозможно. Это совпаденіе необязательно и въ тѣхъ случаяхъ, когда средній горизонтальный участокъ въ кривой общей упругости пара выше каждой изъ упругостей. Оно было бы обязательно, если бы формы этихъ кривыхъ, приближаясь къ критической точкѣ, мѣнялись такъ, какъ показано на рисункѣ (рис. 3).

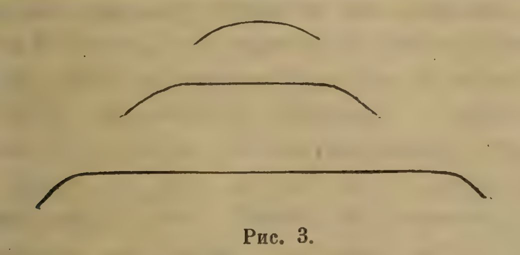


Рис. 3.

Въ дѣйствительности же кривыя парціальной упругости пара примыкаютъ къ средней горизонтальной части такъ полого, что возможно, отъ сложенія ихъ, образованіе максимума общей упругости внѣ горизонтальнаго участка.

V.

Причины опалесценціи растворовъ.

При обсужденіи вопроса о причинахъ опалесценціи растворовъ и связаннаго съ нимъ вопроса о природѣ коллоидальныхъ растворовъ, особое значеніе представляетъ появленіе яркой опалесценціи въ растворахъ жидкостей по мѣрѣ приближенія ихъ къ критической области. Приведенныя данныя показываютъ, что какъ въ растворахъ жидкостей, такъ и въ растворахъ коллоидальныхъ мы имѣемъ дѣло съ однимъ и тѣмъ же условіемъ: яркая опалесценція свойственна растворамъ съ почти неизмѣняющейся при перемѣнѣ концентраціи упругостью пара— растворамъ, въ которыхъ значительныя измѣненія концентраціи могутъ быть вызваны ничтожной затратой работы. Весьма важно, затѣмъ, сравненіе оптическихъ свойствъ опалесценціи въ обоихъ случаяхъ. Пользуясь методомъ Тиндаля, можно легко убѣдиться въ томъ, что и въ растворахъ

жидкостей отраженный свѣтъ также поляризованъ въ плоскости, перпендикулярной къ направленію проходящаго луча, какъ и въ растворахъ коллоидальныхъ. Методъ Тиндаля даетъ, сверхъ того, возможность прослѣдить явленія опалесценціи въ растворахъ жидкостей далеко за предѣлами ихъ видимости простымъ глазомъ. Вдали отъ критической точки, въ растворахъ безъ видимой простымъ глазомъ опалесценціи—на видъ совершенно прозрачныхъ,—наблюдается все же ясный слѣдъ луча. Растворы амилена и анилина представляютъ весьма удобный объектъ для наблюденій надъ перемѣнами въ яркости бокового свѣта и въ его окрашиваніи въ зависимости отъ большаго или меньшаго удаленія отъ критической точки. Въ непосредственной близости къ критической точкѣ пучекъ лучей обозначается въ растворѣ чрезвычайно рѣзко, издаетъ яркій голубоватый свѣтъ съ сильнымъ бѣлесоватымъ оттѣнкомъ; свѣтъ проходитъ черезъ значительную толщу раствора (въ моихъ опытахъ около 60 миллиметр.) и при выходѣ луча на экранѣ получается изображеніе, окрашенное въ красный цвѣтъ. Окрашиваніе изображенія соотвѣтствуетъ цвѣтовымъ эффектамъ, предшествующимъ восходу солнца на вершинахъ горъ. Незначительное пониженіе температуры рѣзко мѣняетъ картину: растворъ сразу дѣлается непрозрачнымъ, молочнымъ, боковой свѣтъ перестаетъ быть видимымъ и красное изображеніе на экранѣ исчезаетъ. По мѣрѣ повышенія температуры, боковой свѣтъ становится все менѣе и менѣе яркимъ и, вмѣстѣ съ тѣмъ, пріобрѣтаетъ все болѣе и болѣе чистый голубой оттѣнокъ. Такая же смѣна интенсивности бокового свѣта и его окрашиванія наблюдается при постоянной температурѣ при переходѣ къ растворамъ иного состава, чѣмъ критическій. Мало того, эта послѣдовательность въ измѣненіи интенсивности и окрашиванія бокового свѣта сохраняется вплоть до крайнихъ предѣловъ состава, т. е. кончая обѣими жидкостями въ чистомъ видѣ. Въ тщательно очищенныхъ амиленѣ и анилинѣ лучъ свѣта даетъ ясно видимый въ темнотѣ слѣдъ, вызывая боковой свѣтъ, чисто синій, очень слабаго, приблизительно одинаковаго въ обоихъ случаяхъ напряженія и въ обоихъ случаяхъ также поляризованный въ плоскости, перпендикулярной къ направленію луча. Эти факты приводятъ къ заключенію, что характерная для критической области растворовъ, видимая простымъ глазомъ опалесценція не представляетъ явленія, исключительно свойственнаго этой области, а лишь слѣдствіе весьма большаго усиленія опалесценціи, присущей жид-

костямъ, образующимъ растворъ и въ чистомъ видѣ.

Оптическія свойства мутныхъ средъ были предметомъ большого числа изслѣдованій, особенно въ связи съ вопросами о причинахъ окраски неба, цвѣта озеръ, цвѣта воздуха и воды [1]). Со времени ислѣдованій Тиндаля можно считать доказаннымъ, что голубое окрашиваніе прозрачныхъ срединъ можетъ быть вызвано мельчайшей, безцвѣтной пылью. Мельчайшія пылинки лучше отражаютъ лучи свѣта малой длины волны. Чѣмъ мельче пылинки и чѣмъ однообразнѣе ихъ размѣры, тѣмъ чище синее окрашиваніе бокового свѣта. Прозрачная среда, содержащая лишь пылинки діаметромъ $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$ длины волны свѣта, даетъ синій боковой свѣтъ и подчиняется въ отношеніи напряженности бокового зависимости отъ длины волны особому простому закону. Перитнеръ [2]) предлагаетъ назвать такую среду «чистою, мутною средою». Типическимъ ея представителемъ будетъ воздухъ на большихъ высотахъ. Сюда же могли бы быть отнесены и жидкости съ чисто синей опалесценціей. Можно ли приписывать опалесценцію чистыхъ жидкостей исключительно указанной причинѣ, т. е. присутствію пыли, или это явленіе можетъ быть вызвано и иными причинами? Въ послѣднемъ смыслѣ рѣшалъ этотъ вопросъ Лялеманъ [3]). Примѣнивъ методъ Тиндаля къ изслѣдованію ряда жидкостей, тщательно перегнанныхъ, Лялеманъ пришелъ къ заключенію, что способность давать «боковой свѣтъ» присуща жидкостямъ, независимо отъ присутствія пыли; что эта способность обнаруживается тѣмъ въ большей степени, чѣмъ сложнѣе составъ частицы жидкости, и оттого яснѣе всего обнаруживается у органическихъ сложныхъ соединеній; что, наконецъ, способность тѣлъ вызывать «боковой лучъ» указываетъ на весьма важную особенность свѣтовыхъ волнъ—вызывать въ эфирѣ, сгущенномъ прозрачною средою, распространеніе боковыхъ волнъ за счетъ прямаго луча, чѣмъ и обусловливается постепенное угасаніе этого

---

[1]) Tindall. Archives de sciences physiques et naturelles **34**, 168, (*1869*) Génève. Значительная часть литературы предмета въ работѣ Спринга: Sur la floculation des milieux troubles. Bull de l'Acad. de Belgique. (*1900*), p. 483, также въ работѣ Пернтнера: Untersuchungen über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien und des Himmelslichtes mit Rücksicht auf die Erklärung der blauen Farbe des Himmels. Denkschriften der mathem. natur. Classe der Kaiserl. Acad. der Wissen. Wien, 73 (*1901*).

[2]) l. c.

[3]) Com. Rend., 69, 1192, 1294 (*1869*).

луча, т. е. поглощеніе свѣта прозрачною средою. Никакихъ доказательствъ въ пользу того, что перегонка вполнѣ освобождаетъ жидкости отъ пыли, Лялеманъ не даетъ. Оспаривая заключеніе Ляпемана, Соре [1]) показалъ, что послѣ тщательной перегонки «боковой свѣтъ» въ жидкостяхъ ослабѣваетъ; полнаго его уничтоженія ему, однако, не удалось достигнуть. Вопросъ можно было бы признать окончательно рѣшеннымъ, если бы удалось приготовить жидкость, не дающую вовсе бокового свѣта, жидкость «оптически пустую». Эта задача рѣшена по отношенію къ водѣ Спрингомъ [2]). Для достиженія цѣли Спрингъ испробовалъ нѣсколько путей. Оказалось, что перегонка, выполненная даже со всѣми тѣми предосторожностями, которыя примѣнялись Стасомъ [3]) и которыя дали ему возможность получать жидкость, не обнаруживавшую вовсе при спектроскопическомъ изслѣдованіи желтой линіи натрія,—не приводитъ къ цѣли. Органическія жидкости менѣе улучшаются отъ повторенной перегонки, чѣмъ вода, что объясняется, по мнѣнію Спринга, большей легкостью поглощенія изъ воздуха пыли, состоящей главнѣйше изъ веществъ органическихъ. Затѣмъ испробована была фильтрація черезъ вату и черезъ животный уголь. Фильтрація черезъ вату дала результатъ вполнѣ отрицательный: прозрачность жидкостей не только не увеличивалась, но, наоборотъ, сильно уменьшалась, особенно у воды. Болѣе благопріятные результаты дала фильтрація черезъ животный уголь. Жидкости при этомъ замѣтно улучшались, но все же не получались оптически пустыми. Достигнуть цѣли Спрингу удалось только однимъ способомъ, именно, образуя въ водѣ аморфные, коллоидальные осадки. Оставляя затѣмъ жидкость достаточное время въ покоѣ, или подвергая ее дѣйствію тока высокаго напряженія, вызывающаго движеніе мути къ одному изъ полюсовъ, Спрингу удалось получить оптически пустую воду, проходя черезъ которую лучъ оставался невидимымъ въ темнотѣ. Опыты Спринга, давшіе положительные результаты съ водой и показывающіе, съ какими трудностями связано освобожденіе жидкости отъ мельчайшей пыли, лишаютъ значенія отрицательные или неполные результаты, полученные съ другими жидкостями. Эти опыты наглядно обнаруживаютъ также роль пыли въ выдѣленіи коллоидальныхъ тѣлъ изъ раствора: удаленія изъ жидкости мельчайшихъ пылинокъ Спрингъ достигалъ, облекая

---

[1]) Comptes Rend., **69**, 1192 (*1869*).
[2]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique [3], **37**, 174 (*1899*).
[3]) Mem. de l'Acad. Roy. de Belgique, **49**, 9.

ихъ коллоидальными осадками, подобно тому, какъ это давно уже практикуется при просвѣтленіи мутныхъ жидкостей растворами бѣлка или желатина.

Принимая во вниманіе весьма слабую, вызываемую мельчайшей пылью опалесценцію свѣжеперегнанныхъ жидкостей, можно объяснить яркую опалесценцію въ критической области растворовъ жидкостей слѣдующимъ образомъ. Каждая пылинка служитъ центромъ неодинаковаго притяженія для составныхъ частей раствора. Пока для измѣненія состава раствора требуется значительная работа, вокругъ пылинокъ не можетъ образоваться сколько-нибудь значительныхъ оболочекъ иного состава, чѣмъ окружающій растворъ. По мѣрѣ того, какъ мы приближаемся къ критической области, работа измѣненія состава раствора уменьшается, оболочки пылинокъ увеличиваются, достигая наибольшей величины вблизи критической точки, когда работа измѣненія состава раствора дѣлается близкой къ нулю. Въ согласіи съ этимъ, по мѣрѣ приближенія къ критической точкѣ, наблюдается не только усиленіе опалесценціи, но и перемѣна окрашиванія бокового свѣта—усиленіе бѣлесоватаго его оттѣнка взамѣнъ чистосиняго, характернаго для свѣта, отражаемаго отъ пылинокъ мельчайшихъ размѣровъ.

Причина опалесценціи въ жидкостяхъ пыль, а условіе, вызывающее чрезвычайное усиленіе ея въ критической области—почти независящая отъ состава раствора упругость пара въ этой области.

Не слѣдуетъ ли признать тѣ же причины и для объясненія опалесценціи коллоидальныхъ растворовъ? Существенное отличіе коллоидальныхъ растворовъ въ томъ, что ничтожно малыя величины депрессій упругости пара растворителя начинаются здѣсь съ растворовъ, весьма слабыхъ. Здѣсь съ ничтожной затратой работы возможно полное выдѣленіе коллоида изъ раствора. Затѣмъ, коллоиды, выдѣляясь изъ раствора, образуютъ или студни, или аморфные, твердые осадки. Можно, поэтому, предвидѣть, что, при выдѣленіи коллоидовъ изъ раствора существенное значеніе должно представлять ихъ отношеніе къ твердымъ поверхностямъ въ большинствѣ случаевъ высокая способность «прилипать» къ твердымъ тѣламъ [1]). Мельчайшая пыль, висящая въ коллоидальномъ растворѣ, должна неизбѣжно увеличиваться въ объемѣ, облекаясь коллоидомъ, если коллоидъ легко пристаетъ къ твердымъ поверхностямъ. Выра-

[1]) Природа твердаго тѣла должна, конечно, также играть роль.

женная болѣе или менѣе рѣзко опалесценція въ такихъ случаяхъ неизбѣжна; но она не связана необходимо съ полнымъ выдѣленіемъ коллоида изъ раствора. Достаточно ничтожнаго количества мути, чтобы лучъ свѣта выступалъ въ жидкости съ большой отчетливостью. Опалесценція, даже видимая простымъ глазомъ, не можетъ служить доказательствомъ отсутствія однородности во всей массѣ раствора коллоида.

Въ большинствѣ случаевъ растворы коллоидовъ обладаютъ рѣзко выраженной опалесценціей. Изъ такихъ растворовъ коллоиды легко могутъ быть сполна выдѣляемы отъ соприкосновенія съ твердыми поверхностями весьма большого размѣра, именно, при фильтраціи черезъ пористыя тѣла. Эти свойства не составляютъ общаго признака коллоидальныхъ растворовъ. По наблюденіямъ Пиктона и Линдера [1]) растворъ кремнезема въ соляной кислотѣ, растворъ кремнезема, освобожденный отъ хлористаго водорода діализомъ, растворъ коллоидальной молибденовой кислоты — даютъ при изслѣдованіи методами Тиндаля результаты, мало отличные отъ получаемыхъ съ дистиллированной водой. Названные авторы приписываютъ это недостаточно большимъ въ данномъ случаѣ размѣрамъ молекулярныхъ аггрегатовъ. Кремневая кислота—типичный коллоидъ, выдѣляется, однако, изъ раствора въ видѣ хрупкаго студня, не прилипающаго къ твердымъ поверхностямъ. По наблюденіямъ тѣхъ же авторовъ, кремневая кислота, растворенная въ хлористоводородной, свободно проходитъ при фильтраціи подъ давленіемъ черезъ пористый сосудъ. Въ виду этихъ особенностей авторы пытались, путемъ медленнаго испаренія растворовъ въ токѣ хлористаго водорода, получить кремневую кислоту въ кристаллическомъ видѣ, но растворы и при этомъ давали студень. Поучительно сравненіе этихъ результатовъ съ тѣми, которые получены были при изслѣдованіи растворовъ оксигемоглобина и соединенія гемоглобина съ окисью углерода. Оба вещества могутъ быть получены въ видѣ крупныхъ кристалловъ (оксигемоглобинъ въ нѣсколько сантиметровъ) и изслѣдовались перекристаллизованными. Растворы соединенія оксигемоглобина съ окисью углерода отличаются большею устойчивостью и могутъ быть сохраняемы по годамъ безъ измѣненія. Растворы окиси гемоглобина, крѣпостью около 0,3%—0,4%, окрашеные въ ярко красный цвѣтъ, обнаруживали ясный слѣдъ луча и при фильтраціи черезъ пори-

---

[1]) l. c.

стый сосудъ выходили совершенно безцвѣтными. Такіе же результаты получены были при изслѣдованіи растворовъ соединенія гемоглобина съ окисью углерода. Приведенные факты, мнѣ кажется, несравненно легче объяснить, отказавшись отъ теоріи псевдорастворовъ въ примѣненіи къ коллоидамъ и руководясь основнымъ характернымъ признакомъ типичныхъ коллоидальныхъ растворовъ,— незначительной величиной депрессіи упругости пара. При обычныхъ условіяхъ, въ растворахъ коллоидовъ даже въ томъ случаѣ, когда коллоидъ представляетъ родъ пересыщеннаго раствора, разложеніе дальше образованія незначительнаго количества мути, вызывающей явленія опалесценціи, не идетъ. Ничтожно малая скорость диффузіи ограничиваетъ выдѣленіе коллоида слоями, прилегающими къ пылинкамъ. Но стоитъ вызвать движеніе пыли внутри жидкости и условія мѣняются. Двигаясь черезъ массу жидкости, пылинки должны производить дѣйствіе, подобное взбалтыванію кристалловъ въ пересыщенныхъ ихъ растворахъ. Этому отвѣчаютъ интересныя наблюденія Пиктона и Линдера надъ осажденіемъ коллоидовъ дѣйствіемъ большой разности электрическихъ потенціаловъ. Здѣсь разность потенціаловъ вызываетъ движеніе твердой пыли, какъ это уже давно наблюдалось Фарадеемъ, а выдѣленіе коллоида является его слѣдствіемъ. Опытъ вполнѣ аналогиченъ выдѣленію коллоида при фильтраціи черезъ пористые сосуды съ тою лишь разницею, что въ одномъ случаѣ движется жидкость, а твердая поверхность остается неподвижной, а въ другомъ—наоборотъ. Несомнѣнно, что на устойчивость растворовъ коллоидовъ мельчайшая пыль, неизбѣжно въ жидкости присутствующая, должна оказывать большое вліяніе. Я не имѣю намѣренія разбирать здѣсь вопросовъ о выдѣленіи коллоидовъ изъ растворовъ во всей подробности. Моя цѣль была лишь доказать, что опалесценція коллоидальныхъ растворовъ можетъ быть вызвана осажденіемъ подъ вліяніемъ пыли, неизбѣжно присутствующей въ растворѣ, незначительнаго количества коллоида и потому доказательствомъ неоднородности самихъ растворовъ служить не можетъ.

Я старался установить связь между коллоидальными растворами и растворами въ критической области. Въ заключеніе приведу данныя, указывающія на то, что и въ твердомъ состояніи могутъ быть наблюдаемы явленія, соотвѣтствующія особенностямъ критической области растворовъ. Я имѣю въ виду свойства водородистаго палладія. Первоначально это тѣло приводилось, какъ

*

образчикъ опредѣленнаго химическаго соединенія въ состояніи диссоціаціи. Впослѣдствіе оказалось, что провести эту точку зрѣнія затруднительно [1]) и вопросъ о природѣ этого тѣла остался открытымъ. Сличая кривыя упругости водорода въ зависимости отъ состава водородистаго палладія съ кривыми упругости пара амилена въ растворахъ его съ анилиномъ, нельзя не замѣтить большаго сходства. Такъ же, какъ въ критической области растворовъ, мы имѣемъ въ кривой упругости водородистаго палладія между двумя восходящими вѣтвями кривой средній, почти горизонтальный при низкой температурѣ участокъ, дѣлающійся все болѣе и болѣе наклоннымъ съ повышеніемъ температуры. На основаніи этого сходства можно было бы признать водородистый палладій твердымъ растворомъ, близкимъ къ температурѣ разложенія на двѣ твердыя фазы.

Считаю пріятнымъ долгомъ выразить здѣсь искреннюю благодарность Г. Н. Антонову, моему ученику и ревностному сотруднику въ исполненіи экспериментальной части этой работы.

1902 г., 29 сентября.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

324. Изслѣдованіе теплоемкости и скрытыхъ теплотъ испаренія анилина.

В. Курбатова.

Нижеслѣдующая работа была предпринята для того, чтобы расширить наши свѣдѣнія объ испареніи высоко кипящихъ веществъ. Дѣло въ томъ, что Реньо въ своей классической работѣ [2]) изслѣдовалъ только жидкости, кипящія довольно низко при нормальномъ давленіи. Послѣ же него совсѣмъ не было работъ, сдѣланныхъ въ томъ же направленіи, потому что для такихъ работъ были нужны дорогіе и сложные приборы. Мы увидимъ, однако, что можно то же самое выполнить съ гораздо меньшими средствами.

---

[1]) Hoitsema. Zeit. f. phys. Chem., 17, 1, *(1895)*.

[2]) Mém. de l'Acad. Fr. 26.

Подобно Реньо, Рамзай и Юнгъ [1]) въ замѣчательномъ изслѣдованіи «On dissociation and evaporation» также изслѣдовали только низкокипящія вещества. Они работали по совершенно другому, гораздо болѣе совершенному методу, правда сложному и малодоступному. Благодаря имъ, было установлено явленіе ассоціаціи жидкостей. Съ тѣхъ поръ это свойство изучалось многими учеными при помощи различныхъ методовъ. Однако, несмотря на массу изслѣдованій, свѣдѣнія наши очень невелики. Мы знаемъ только, что нѣкоторыя жидкости (вода, спирты, кислоты, фосфоръ, нитрилы, низшіе ацетоны, ароматическіе амины) и т. д. имѣютъ сложныя молекулы, но о томъ, какова ихъ сложность, при какихъ условіяхъ онѣ могутъ существовать, мы знаемъ слишкомъ мало. Въ этомъ отношеніи интересно детальное изслѣдованіе измѣненія свойствъ жидкостей при измѣненіи температуры и особенно свойствъ, имѣющихъ прямое отношеніе къ диссоціаціи сложныхъ молекулъ, т. е. теплоемкости и скрытыхъ теплотъ испаренія. Наша работа представляетъ попытку сдѣлать это для высококипящей жидкости, пользуясь небольшими лабораторными средствами. Изъ числа высококипящихъ жидкостей былъ выбранъ анилинъ, потому что, во первыхъ, его легче другихъ получить въ чистомъ видѣ, во вторыхъ, различные ученые, изслѣдовавшіе его, получали весьма часто несходные результаты. При этомъ разногласія были столь велики, что много превосходили и ошибки метода, и индивидуальныя ошибки наблюдателей; приходилось думать, что причина этихъ ошибокъ какое-нибудь важное свойство анилина, не принятое во вниманіе изслѣдователями.

Собственно поводомъ, заставившимъ предпринять эту работу, было весьма рѣзкое разногласіе относительно скрытой теплоты испаренія анилина. Одинъ изъ лучшихъ изслѣдователей въ этой области, Влад. Ѳ. Лугининъ, даетъ для этой величины 104 кал. [2]). Онъ работалъ по методу смѣшенія, полную скрытую теплоту испаренія опредѣлялъ въ своемъ приборѣ [3]) и получилъ изъ трехъ опытовъ $\lambda = 192{,}3$ кал. съ наибольшимъ отклоненіемъ въ 1,4 кал. или 0,75% (192,8 кал.; 193,7 кал.; 191,5 кал.). Теплоемкость была опредѣлена по его же методу съ помощью подвижного нагрѣвателя [4])

---

[1]) Philos. Trans. *1884*, 1, 37; *1886*, 1, 71 и слѣд. годы; Phil. Mag (5) 20, 515; 21, 33 и 135; 22, 32; Trans. Chem. Soc. 49, 812 и дальше.

[2]) Ann. Chim. Phys. [7], 27, 105—144.

[3]) Ann. Chim. Phys. [7], 13.

[4]) Jour. de Ph. 10.

и запаяннаго флакона и получена средняя теплоемкость отъ 176,5° до 20,6° = 0,5485 среднее изъ трехъ съ отклоненіемъ до 0,2°/₀. Такъ что истинная скрытая теплота испаренія $\rho = 104$ кал. среднее изъ трехъ съ отклоненіемъ отдѣльныхъ опытовъ до 1,3°/₀.

Не менѣе извѣстно число миссъ Маршалль, которая пользовалась очень изящнымъ по идеѣ методомъ испаренія при температурѣ кипѣнія, предложеннымъ В. Рамзаемъ [1]). Недостатки этого метода были однако замѣчены самой изслѣдовательницей. Главный изъ нихъ то, что нельзя точно знать сопротивленіе накаленной проволоки, хотя миссъ Маршалль и измѣряла его во время хода опыта. Изслѣдованіе анилина велось со всѣми предосторожностями, но отдѣльные опыты сильно отклоняются другъ отъ друга. Приведу числа, показывающія отношенія испареннаго вѣса анилина къ вѣсу бензола, испареннаго въ той же самой цѣпи: $n = 1,221$; 1,166; 1,181; 1,253; 1,253; 1,216; среднее изъ пяти даетъ $\rho = 113,9$. Разница съ числомъ Лугинина громадная, 10°/₀. А еще раньше того и другого Пти [2]) опредѣлялъ ту же величину и получилъ 93 кал. среднее изъ трехъ опытовъ съ наибольшимъ отклоненіемъ 1°/₀ вполнѣ по методу Бертело. Величина опять отклоняется отъ числа Лугинина на 10°/₀. Замѣтимъ, что недостатокъ метода Бертело состоитъ въ томъ, что калориметръ нагрѣвается отъ перегоннаго аппарата, а относительно опытовъ Пти должно замѣтить, что анилинъ его былъ не слишкомъ чистъ.

Еще большія разногласія существуютъ относительно теплоемкости анилина. Пти [1]), работавшій по способу флакона Бертело, получилъ $c_{20}^{150} = 0,464$.

Затѣмъ Фонъ Рейсъ [3]) изслѣдовалъ измѣненіе теплоемкости анилина, какъ функцію температуры. Онъ работалъ по методу смѣшенія. Нагрѣватель былъ устроенъ такъ. Въ большую масляную баню, которая нагрѣвалась горѣлками, была помѣщена другая, меньшая, въ послѣднюю двѣ пробирки, одна со ртутью для термометра, другая для флакона съ веществомъ. Время и вліяніе переноса не принимались въ вниманіе. Фонъ Рейсъ считаетъ, что если опытъ дѣлали при 200°, то возможная ошибка не превышаетъ 0,4°/₀.

Изъ наблюденій онъ получилъ среднія теплоемкости

$$c_{16,6}^{69,5} = 0,4986; \quad c_{27,7}^{179,2} = 0,5136; \quad c_{25}^{192} = 0,5148$$

---

[1]) Phil. Mag. [5], **43**, 27—32, *1897*; (5), **41**, 50.

[2]) Ann. Chim. Phys. [6], **18**, 145, *1889*.

[3]) Wied. Ann. **13**, 447, *1881*.

и даетъ общую для нихъ формулу

$$c=0{,}4844+0{,}0001795(T+T_1)+0{,}0000002073(T^2+TT_1+T_1^2).$$

Шиффъ [1]), изслѣдовавшій подобно фонъ Рейсу очень много органическихъ жидкостей, нашелъ, что теплоемкость всѣхъ ихъ измѣняется въ линейной зависимости отъ температуры. Мы увидимъ дальше, что Шиффъ не имѣлъ права дѣлать такого заключенія для большихъ разностей температуръ, изслѣдовавъ измѣненія теплоемкости въ небольшомъ интервалѣ температуръ (60°). Зато очень грубыхъ ошибокъ у Шиффа быть не могло, такъ какъ во время опыта имъ все было принято во вниманіе. Онъ даетъ формулу средней теплоемкости $c\,(t-t') = 0{,}4706 + 0{,}00035\,(t+t')$, слѣдовательно $c_{20}^{184} = 0{,}5429$.

Лугининъ [2]), работая съ подвижнымъ нагрѣвателемъ и въ запаянныхъ металлическихъ флаконахъ, получилъ $c_{20,6}^{176,5} = 0{,}5485$ среднее изъ 3-хъ опытовъ съ отклоненіями до 0,2%.

При низкихъ температурахъ теплоемкость анилина изслѣдовали Гриффитсъ [3]) и Бартолли [4]). Первый пользовался электрическимъ нагрѣваніемъ и получилъ

$$c = 0{,}5156 + 0{,}0004\,(t - 20) + 0{,}000002\,(t - 20)^2.$$

Второй, пользуясь методомъ лучеиспусканія, получилъ числа много ниже, чѣмъ Гриффитсъ.

Такія же несогласія мы встрѣчаемъ и въ опредѣленіи ассоціаціи анилина. Рамзай [5]) измѣрилъ капиллярную постоянную только при 132,1° и при 184,5° и получилъ $k = 2{,}053$ и едва замѣтную величину ассоціаціи 1,05.

Наоборотъ, Дютуа и Фредерикъ [6]) между 19,5° и 44,4° получили $k=1{,}49$, а между 44,4° и 77,7° $k=1{,}60$, т. е. ассоціація анилина очень высока. Къ подобному же заключенію пришли Ги и Малле [7]). Изслѣдуя критическія данныя для анилина, они получили, что жидкій анилинъ ассоціированъ, но слабо, пары же не ассоціированы. Такъ же и на основаніи константы Трутона мы получимъ изъ опытовъ Лугинина 21,2, а изъ опытовъ Мар-

---

[1]) Zeit. Phys. Ch. 1, 376, *1887*.
[2]) Ann. Chim. Phys. [7], 27.
[3]) Phil. Mag. (5), 39, 47.
[4]) Nuovo Cimento. (4), 2, 347.
[5]) Zeit. Phys. Ch. 12.
[6]) Arch. sc. phys. (4), 9, 105. C. R. 130, 327.
[7]) C. R. 134.

шалль 23, т. е. въ первомъ случаѣ анилинъ ассоцiированъ, во второмъ нѣтъ.

Мы видимъ, что изслѣдователи, работавшiе при помощи электрическаго нагрѣвателя, всегда получали высшiя числа, чѣмъ работавшiе съ другими методами. Наконецъ, разногласiя послѣднихъ заставляли предполагать, не упущено ли ими при выработкѣ методовъ какое-нибудь свойство анилина, которое при различныхъ методахъ должно давать различныя отклоненiя. Дѣйствительно, начавъ изслѣдованiе этого вещества, я былъ пораженъ тѣми разницами, которыя получались, разъ только я измѣнялъ несущественныя, казалось, условiя опыта.

Во всѣхъ вообще калориметрическихъ работахъ не было принято считаться съ теплопроводностью жидкостей. Думали, что въ жидкости передача тепла конвенкцiей происходитъ весьма быстро. Мнѣ пришлось скоро убѣдиться, что это не всегда вѣрно. Особенно рѣзко сказывается это у такихъ вязкихъ жидкостей, какъ анилинъ.

Слѣдующiе факты показываютъ намъ ошибочность прежняго мнѣнiя. 1) Теплоемкость анилина я опредѣлялъ по способу флакона, въ качествѣ котораго я употреблялъ платиновый сосудъ (вмѣстимостью 50 гр.) съ длинной открытой шейкой. Въ немъ былъ термометръ и платиновая мѣшалочка. Если предоставить нагрѣванiе самому себѣ, не касаясь мѣшалки, и черезъ 10—15 мин. перемѣшать, то температура термометра поднимается сразу на 3°—4°. 2) Въ дальнѣйшемъ описанiи мы увидимъ такой опытъ: пары поднимаются въ наклонной трубкѣ, сгущаются въ капли; эти капли скатываются, находясь все время въ соприкосновенiи съ парами, и падаютъ въ калориметръ. Температуру падающихъ капель можно было измѣрить термометромъ. Такiе опыты я производилъ надъ анилиномъ и этиловымъ эфиромъ бензойной кислоты. Во время опыта съ послѣднимъ (жидкость очень подвижная) разница температуры капель и жидкости была 1°, при анилинѣ же 4°. Казалось, въ отдѣльныхъ опытахъ температура капель должна бы сильно варiировать; оказалось однако, что при одинаковомъ уклонѣ трубки и одинаковой величинѣ горѣлки она колеблется всего въ 1°. Ниже приведены 4 опыта, гдѣ отклоненiя не больше 0,5°, что въ результатѣ этихъ опытовъ даетъ ошибку въ 0,3°/₀. 3) Полная скрытая теплота испаренiя, измѣренная съ принятiемъ всѣхъ предосторожностей, была 196,7, тогда какъ опыты, подобные опытамъ Лугинина, гдѣ анилинъ скопляется внизу прiемника, не проходя черезъ змѣевикъ, дали 193 кал. Замѣчательно, что число равно

числу Лугинина и сверхъ того 4 опыта дали одинаковый результатъ.

Изъ всего вышесказаннаго слѣдуетъ два важныхъ для практики калориметрическихъ измѣреній заключенія. Во первыхъ, анилинъ, а вѣроятно и прочія вязкія жидкости, обладаетъ плохою теплопроводностью; во вторыхъ, если опыты ставить совершенно одинаково, то можно получить согласные результаты, хотя измѣренная величина и не соотвѣтствуетъ искомой. Попробуемъ объяснить при помощи этихъ выводовъ разногласія между различными наблюдателями. Прежде всего понятно, что миссъ Маршалль должна была получить числа слишкомъ высокія, потому что жидкость внутри того сосуда, изъ котораго она испаряла, едва ли была достаточно прогрѣта. Лугининъ же легко могъ получить числа слишкомъ низкія потому, что внутренніе слои жидкости въ пріемникѣ могли очень медленно отдавать тепло. Изъ второго вывода видно, что числа отдѣльныхъ опытовъ могли все таки оказаться весьма близкими.

Понятно, что и опредѣленія теплоемкостей у Лугинина и фонъ Рейса ненадежны, потому что ни тотъ, ни другой не измѣряли непосредственно температуры жидкости передъ переносомъ въ калориметръ. У фонъ Рейса при этомъ числа должны были получиться ниже, потому что у него термометръ былъ погруженъ въ ртуть (отличный проводникъ тепла) и слѣдовательно скорѣе прогрѣвался, чѣмъ у Лугинина, гдѣ онъ погруженъ въ тяжелое нефтяное масло. Понятно, что и у Лугинина при прежнемъ нагрѣвателѣ (баня изъ хлористаго цинка) и новомъ подвижномъ должны были получаться разницы, потому что положеніе термометра опять различно. Изъ поправокъ [1]) Лугинина видно, что разницы двухъ методовъ около $4^0/_0$—$1,5^0/_0$, а между тѣмъ отклоненія отдѣльныхъ опытовъ и здѣсь и тамъ одинаковы. Особенно ошибочны должны быть прежніе опыты, потому что тамъ Лугининъ и не добивался постоянной температуры термометра.

Послѣ всего вышесказаннаго ясно, что прежде чѣмъ получать результаты, нужно было разработать методъ такъ, чтобы каждый разъ измѣрять именно ту величину, которую желательно измѣрить, не гонясь при этомъ за точностью большей $0,5^0/_0$.

Прежде всего надо сказать о томъ веществѣ, съ которымъ я работалъ. Анилинъ «aus sulfat» былъ полученъ отъ Кальбаума. 3 кило просушено ѣдкимъ кали и перегнаны, причемъ почти весь

---

[1]) Ann. Ch. Phys. [7] **24**, 118.

продуктъ перешелъ 0,5°. Послѣ этого вещество я разгонялъ вновь и получилъ безцвѣтную жидкость, кипѣвшую почти постоянно. № 114 761,5 мм. 184,55°, исправлено, а по Рамзаю при 760 мм. 184,5° (разница въ предѣлѣ ошибокъ термометра). Анилинъ, какъ извѣстно, на воздухѣ легко осмоляется и темнѣетъ. Однако, осмоленіе, повидимому, ничтожно, даже при густой окраскѣ, такъ какъ нѣтъ сколько-нибудь замѣтнаго измѣненія точки кипѣнія. Въ опытахъ опредѣленія теплоемкости и въ большинствѣ скрытой теплоты испаренія былъ употребленъ лишь безцвѣтный анилинъ.

Теплоемкость анилина.

Какъ выше указано, существуютъ надежныя опредѣленія теплоемкостей при сравнительно низкихъ температурахъ именно Бартолли и Шиффа. Такъ какъ интересно сравнить ихъ данныя съ моими, то я и привожу результаты.

Бартолли работалъ по методу лучеиспусканія и получилъ слѣдующія числа:

Температура.	Теплоемкость.	
	Изъ сульфата.	Изъ ацетанилида.
10	0,4957	0,4976
15	0,4967	0,4986
20	0,4978	0,5005
25	0,4996	0,5024
30	0,5017	0,5051
35	0,5049	0,5079
40	0,5086	0,5115
45	0,5136	0,5113
50	0,5194	0,5198

Шиффъ по методѣ смѣшенія получилъ ниже приведенныя числа и выражаетъ ихъ общей формулой

$$C\,(T+t) = 0{,}4706 + 0{,}00035\ (T+t).$$

c изъ опыта.	*T—t.*		*c* изъ формулы.
0,5019	81,9	7,35	0,5018
0,5021	82,02	8,1	0,5021
0,5140	113,33	10,82	0,5140
0,5140	113,10	10,79	0,5139
0,5230	138,45	11,6	0,5230
0,5232	138,5	11,8	0,5232

Мои опыты, какъ и Шиффа, были произведены по способу смѣшенія. Вещество было помѣщено въ небольшой платиновый флаконъ съ длинной шейкой. Въ флаконѣ термометръ и мѣшалка. Термометры тонкіе Бодэна и были провѣрены для каждаго опыта. Термометръ я помѣщалъ въ приборъ для провѣрки температуры кипѣнія съ двойнымъ токомъ пара, подобный описанному въ предыдущей работѣ [1]). Только здѣсь и внутренняя трубка и самый приборъ были короче настолько, что термометръ выступалъ изъ пробки такъ же, какъ въ данномъ опытѣ торчитъ изъ бомбочки. Затѣмъ въ приборѣ жидкость приводилась въ кипѣніе, устанавливали желаемое давленіе и отчитывали температуру. Разница съ данными Рамзая [2]) для температуры кипѣнія при данномъ давленіи была поправкой для опытовъ при этой температурѣ. Само собой разумѣется, что для каждаго термометра были сдѣланы поправки при 0°, 100° и 218° (нафталинъ) и можно было ввести поправки на выступающій столбикъ.

Калориметръ платиновый (750 гр.) или латунный (850 гр. вмѣстимости) съ винтовой мѣшалкой, приводимой въ движеніе воздушнымъ двигателемъ. Термометръ калориметрическій Бодэна, дѣленный на 0,02; въ трубу можно было отсчитывать тысячныя.

Опытъ производился такъ. Бомбочку я нагрѣвалъ въ нагрѣвателѣ, все время перемѣшивая анилинъ. Когда ходъ температуры былъ 1° въ теченіе 15 минутъ, то я вынималъ термометръ, протиралъ шейку бомбочки и черезъ 3—4 мин. переносилъ въ калориметръ, гдѣ снова перемѣшивалъ анилинъ въ теченіе главнаго

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 659.
[2]) Phil. Mag. [5] 20, 524; 21, 39.

періода (5—6 мин.) Переносъ почти всегда 1,5 сек. и поправка на него по методу автора [1]).

Во всѣхъ опытахъ Q—водяное число; $T—t$ — подъемъ температуры; $T—t$ испр.—подъемъ температуры, исправленный на нагрѣваніе отъ флакона и на потерю тепла во время переноса; θ температура бомбочки.

Средняя теплоемкость отъ 78° до 18°.

Въ нагрѣвателѣ этиловый спиртъ. Опыты менѣе точны и сдѣланы для сравненія съ числами Бартолли и Шиффа.

Опыты съ пустой бомбочкой.

№ 71. $Q=555$; $T—t=0{,}0745°$; $\theta=77{,}4°$; $T=16{,}1°$.

№ 72. $Q=553$; $\theta=78{,}8°$; $T=16{,}1°$; $T—t=0{,}0863°$. Среднее для $Q=555$ и $\theta-T=61{,}3°—62°{,}7$.

0,0801° съ отклоненіемъ до 0,006%. Ошибки въ отчетѣ термометра 0,004% плюсъ ошибки въ поправкѣ, а главное не вся бомбочка равномѣрно нагрѣта въ нагрѣвателѣ и не вся опущена въ калориметръ. Замѣтимъ, что наибольшая ошибка въ опытѣ съ пустой бомбочкой будетъ всего 1% въ наполненной.

Опыты съ анилиномъ.

№ 70. $Q=548{,}5$. Анилина—21,681 гр. $\theta=77{,}6°$; $T=18{,}7°$; $T—t=1{,}2442°$; $T—t$ испр.$=1{,}1644°$.

$$\int_{18,7}^{77,6} cdt = 29{,}46 \text{ кал.}; \quad c_{18,7}^{77,6} = 0{,}5000.$$

№ 73. $Q=552$. Анилина 22,118 гр. $\theta=78{,}1°$; $T=18°$; $T—t=1{,}2936$; $T—t$ испр.$=1{,}2135$.

$$\int_{18}^{78,1} cdt = 30{,}29 \text{ кал.}; \quad c_{18}^{78,1} = 0{,}5049.$$

Среднее изъ двухъ опытовъ **0,5025**. Наибольшее отклоненіе 0,0025 или 0,5%. Вѣроятная ошибка средняго 0,0016. Эти опыты были нужны для того, чтобы сравнить результаты съ данными Шиффа и Бартолли. Изъ данныхъ перваго получаемъ $c_0^{50}=0{,}5070$ (просто среднее ариѳметическое) на 1% вышего нашего; изъ формулы второго 0,5042 на 0,35% выше, а самый опытъ $c_{7,4}^{81,9} = 0{,}5019$ на 0,1% ниже.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34.

Теплоемкость отъ **138°** до **20°**. Въ нагрѣвателѣ ксилолъ.

Опыты съ пустой бомбочкой.

№ 88. $Q=554$; $\theta=136{,}4°$; $T=19{,}8°$; $T-t=0{,}1568°$.

№ 89. $Q=557{,}5$; $\theta=136{,}5°$; $T=20°$; $T-t=0{,}1514$. Въ условіяхъ № 88 0,1523.

№ 90. $Q=556{,}5$; $\theta=136{,}6°$; $T=20°$; $T-t=0{,}1569$ въ усл. № 88 0,1575.

№ 91. $Q=559$; $\theta=137{,}4°$; $T=20{,}1°$; $T-t=0{,}1550$.

Среднее изъ четырехъ 0,1553 для $Q=554$ и $\theta-T=116{,}6°$.

Опыты съ анилиномъ.

№ 92. $Q=557{,}5$; анилина 20,1782 гр.: $\theta=137{,}1$ $T=19°$; $T-t=2{,}373$; $T-t$ испр.$=2{,}2157°$.

$$\int_{19}^{137,1} cdt = 61{,}2 \quad c_{20}^{137,1} = 0{,}5269.$$

№ 93. $Q=557{,}5$; анилина 20,1428 гр.; $\theta=137{,}8$; $T=20{,}4°$; $T-t=2{,}3826$; $T-t$ испр.$=2{,}2265$.

$$\int_{20,4}^{137,8} cdt = 61{,}62 \text{ кал.}; \quad c_{20,4}^{137,8} = 0{,}5247.$$

№ 94. $Q=553$; анилина 19,6287 гр.; $\theta=137{,}7$; $T=20{,}6$; $T-t=2{,}3242$; $T-t$ испр.$=2{,}1672$.

$$\int_{20}^{137,7} cdt = 61{,}17 \quad c_{20}^{137,7} = 0{,}5205.$$

№ 95. $Q=556{,}3$; анилина 19,5935 гр.; $\theta=137{,}7$; $T=20{,}7$; $T-t=2{,}3123$, $T-t$ испр.$=2{,}1553$.

$$\int_{20,7}^{137,7} cdt = 61{,}2 \quad c_{20,7}^{137,7} = 0{,}5213.$$

Среднее изъ четырехъ **0,5231** съ наибольшимъ отклоненіемъ отдѣльнаго опыта 0,0037 и возможной ошибкой средняго 0,2%. Для сравненія изъ формулы Шиффа мы имѣемъ $c_{20,7}^{137,7} = 0{,}5258$ на 0,6% выше, а опытъ Шиффа $c_{11,8}^{138,5} = 0{,}5232$.

Средняя теплоемкость отъ **158°** до **20°**.

Въ нагрѣвателѣ анилинъ подъ давленіемъ въ 360 мм.

Опыты съ пустой бомбочкой.

№ 97. $Q-558$ гр.; $\theta=156$; $T=17{,}8$ $T-t=0{,}1844$.

№ 98. $Q=555$ гр., $\theta=156{,}1$; $T=18{,}5$ $T-t=0{,}1825$, въ усл. № 97 0,1809.

№ 99. $Q=563$ гр.; $\theta=156$; $T=18{,}4$ $T-t=0{,}1806$, въ усл. № 97 0,1815.

Среднее изъ трехъ 0,1833 съ наибольшимъ отклоненіемъ въ 0,0024 и вѣроятною погрѣшностью средняго 0,75%.

Опыты съ анилиномъ.

№ 103. $Q=558,2$; анилина 21,2406; $\theta=158,8$; $T=20,5$; $T-t=2,^{\circ}9192$; $T-t$ испр.$=2,7359$.

$$\int_{20}^{158,8} cdt = 71,9 \quad c_{20}^{158,8} = 0,5180.$$

№ 104. $Q=555$; анилина 20,2569; $\theta=158,8$; $T=19,9$; $T-t=2,8237$; $T-t$ испр.$=2,6385$.

$$\int_{20}^{158,8} cdt = 72,29 \quad c_{19.9}^{158,8} = 0,5200.$$

№ 105. $Q=555$; анилина 21,1825; $\theta=158,9$; $T=20$; $T-t=2,9284$; $T-t$ испр.$=2,7432$.

$$\int_{20}^{158,9} cdt = 71,87 \quad c_{20}^{158,8} = 0,5182.$$

№ 106. $Q=559,2$; анилина 20,5315; $\theta=157,8$; $T=20^{\circ}$; $T-t^{\circ}=2,7984$ $T-t$ испр.$=2,6164$.

$$\int_{20}^{157,2} cdt = 71,26 \text{ кал. } c_{20}^{157,2} = 0,5193.$$

Среднее изъ четырехъ **0,5191** съ наибольшимъ отклоненiемъ 0,0011 и вѣроятною погрѣшностью 0,0003 или 0,2%. Возможна, конечно, ошибка въ поправкѣ термометра, такъ какъ онъ не былъ свѣренъ непосредственно съ водороднымъ. Но, если бы разность температуръ и была на одинъ градусъ меньше, все-таки получилось $c=0,5230$, ниже формулы Шиффа 0,5326.

Средняя теплоемкость отъ **172°** до **20°**.

Въ нагрѣвателѣ кипитъ анилинъ при давл. 550 мм. Новый латунный калориметръ (850 гр. емк.). Бомбочка погружается всею нагрѣтою частью, поэтому точность опыта возросла.

Опыты съ пустой бомбочкой.

№ 107 $Q=882$; $\theta=170,4$; $T=17,6$; $T-t=0,1260$.

№ 108. $Q=893$; $\theta=170,5$; $T=15,5$, $T-t=0,1287$, въ усл. № 107$=0,1284$.

№ 109. $Q=882$; $\theta=170,7$; $T=18^{\circ}$; $T-t=0,1268$.

Среднее изъ трехъ 0,1271; наибольшее отклоненiе 1% и вѣроятная ошибка средняго 0,5%.

Опыты съ анилиномъ.

№ 110. $Q=887$; анилина 20,1016; $\theta=171,4$; $T=20,1$; $T-t=1,9315$; $T-t$ испр.$=1,8069$.

$$\int_{20,1}^{171,4} cdt = 79,73 \quad c_{20,1}^{171,1} = 0,5262.$$

№ 111. Q=885; анилина 21,6124; θ=171,4; T=19,8; $T-t$=2,0702; $T-t$ испр.=1,9445.

$$\int_{19,8}^{171,4} cdt = 79,59 \quad c_{20}^{171,4} = 05250.$$

№ 112. Q=886; анилина 20,6371; θ=171,5; T=19,1; $T-t$=1,9874; $T-t$ испр.=1,8602.

$$\int_{20}^{171,5} cdt = 79,86 \quad c_{20}^{171,5} = 0,5241.$$

Среднее изъ трехъ **0,5254** съ наибольшимъ отклоненіемъ 0,0013 или 0,25°/$_0$ и вѣроятною ошибкой средняго 0,1°/$_0$.

Средняя теплоемкость отъ **184°** до **20°**.

Въ нагрѣвателѣ анилинъ при нормальномъ давленіи. Сдѣланы опыты съ переносомъ разной скорости.

Опыты съ одной бомбочкой пер. 1,5 сек.

№ 19. Q=568,1; θ=182; T=19; $T-t$=0,2040.
№ 18. Q=569; θ=182,5; T=19,5; $T-t$=0,2042.

Опыты съ анилиномъ пер. 1,5 сек.

№ 7. Q=567; θ=184°; T=18,5°; анилина 24,6824; $T-t$=4,0134; $T-t$ испр.=3,8095.

$$\int_{20}^{184} cdt = 87,49 \quad c_{20}^{184} = 05292.$$

Слѣдующій опытъ былъ сдѣланъ съ глубокимъ калориметромъ (850 гр.), такъ что флаконъ (бомбочка) былъ погруженъ цѣликомъ. Этотъ опытъ былъ произведенъ годомъ позже предыдущихъ. Термометръ Тоннело.

№ 145. Пустая бомбочка Q=882; θ=181,1°; T=18,1°; $T-t$=0,1307.
№ 136. Q=886; анилина 21,9353; θ=180,6; T=18,6; $T-t$=2,2549; $T-t$ испр.=2,1244.

$$\int_{18,6}^{180,6} cdt = 85,81 \quad c_{18,6}^{180,6} = 0,5296.$$

Опыты съ продолжительностью переноса 3 сек.

Опыты съ пустой бомбочкой.

№ 20. Q=567,8; θ=182°; T=20; $T-t$=0,1949.
№ 21. Q=567,5; θ=182°; T=20; $T-t$=0,1949.

Опыты съ анилиномъ.

№ 5. Q=559,3; анилина 24,3638; θ=184°; T=21,2°; $T-t$=3,9609; $T-t$ испр.=3,7673.

$$\int_{21.2}^{184} cdt = 86{,}16 \quad c_{21.2}^{184} = 0{,}5292.$$

№ 8. Q=563; анилина 24,877; θ=184°; T=20,5°; $T-t$=4,0293; $T-t$ испр.=3,8321.

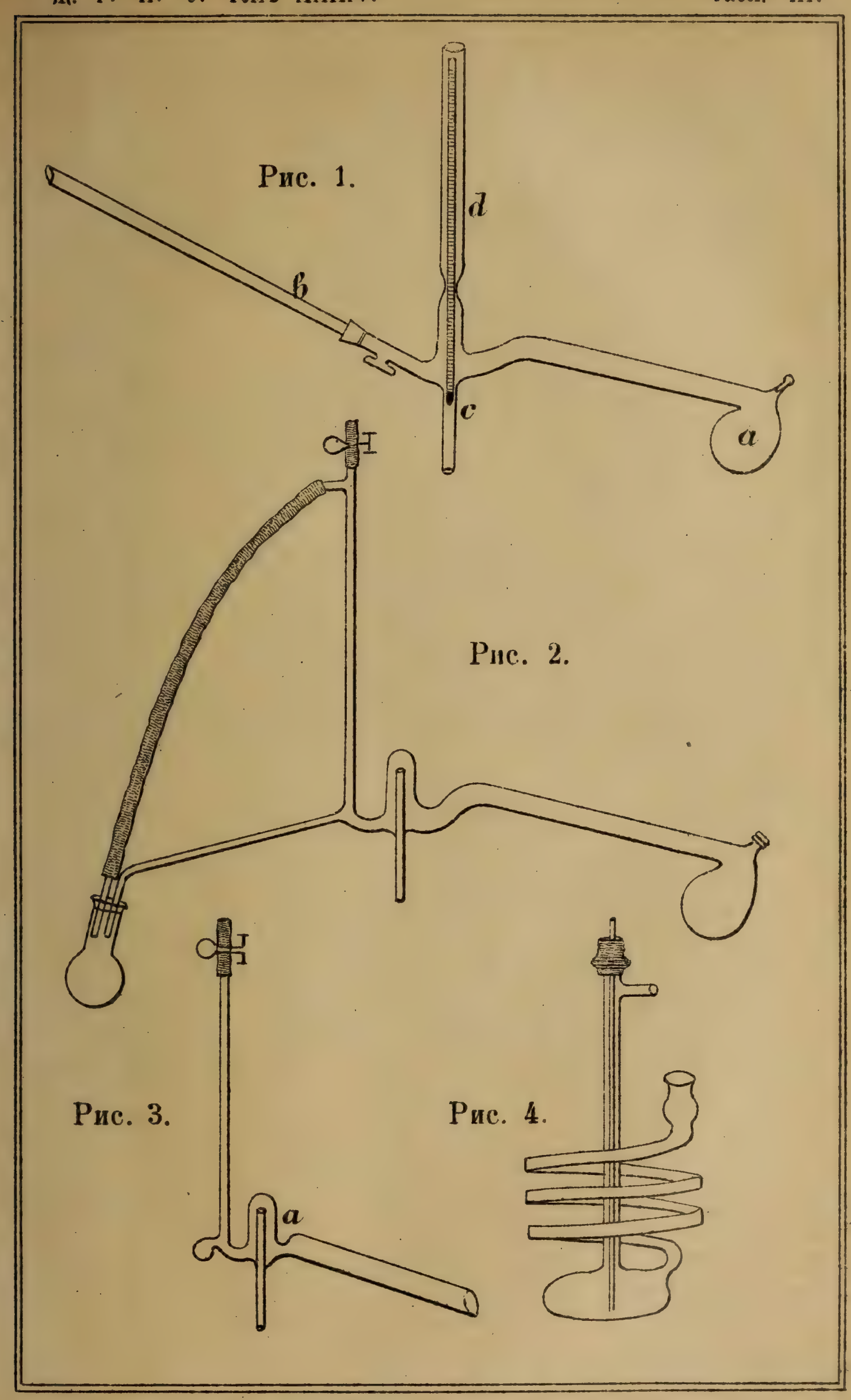
$$\int_{20.5}^{184} cdt = 86{,}73 \quad c_{20,5}^{184} = 0{,}5311.$$

№ 9. Q=564,9; анилина 24,865; θ=184°; T=20,8; $T-t$=4,0126; $T-t$ испр. 3,8190.

$$\int_{20,7}^{184} cdt = 86{,}76 \quad c = 0{,}5312.$$

Среднее изъ пяти опытовъ 0,5301 съ наибольшимъ отклоненіемъ отъ средняго 0,2°/₀, т. е. не больше возможной ошибки наблюденія. Средняя погрѣшность отдѣльнаго опыта 0,1°/₀, какъ разъ совпадаетъ съ возможной среднею погрѣшностью. Такъ какъ опыты сдѣланы съ различнымъ временемъ переноса и кромѣ того одинъ изъ нихъ при совершенно иныхъ условіяхъ опыта и дали такіе близкіе результаты, то можно считать и методъ и способъ поправки вполнѣ надежнымъ.

Въ дополненіе къ этому опишу опредѣленіе средней теплоёмности анилина, сдѣланное новымъ методомъ, идея котораго предложена Д. П. Коноваловымъ. Этотъ методъ мало точенъ, но можетъ пригодиться при изслѣдованіи водопоглощающихъ веществъ. Методъ будетъ ясенъ изъ описанія прибора (таб. IX). Жидкость кипитъ въ ретортѣ (*a*), пары проходятъ въ холодильникъ, хорошо закутанный азбестомъ. Холодильникъ поставленъ подъ угломъ 5°—10° къ горизонту и около 1 м. длиною. Пары сгущаются въ немъ и капли скатываются назадъ, находясь все время въ соприкосновеніи съ парами. Черезъ трубочку (*c*) они попадаютъ въ пріемникъ, находящійся въ калориметрѣ. Въ трубочкѣ сверху лежитъ грушевидная бусинка, окруженная все время кольцомъ жидкости и не пропускающая потому паровъ. Оказалось, что разность между температурой паровъ и температурой капель зависитъ отъ свойствъ жидкости (см. выше). Чтобы опредѣлить температуру, можно было припаять широкую трубку надъ трубочкой (*c*) и опустить въ широкую трубку термометръ такъ, чтобы шарикъ его слу-



Къ статьѣ В. Я. Курбатова.

жилъ вмѣсто бусинки. Такіе опыты надъ анилиномъ показали, что въ зависимости отъ положенія холодильника и горѣлки разница между температурами измѣняется въ предѣлѣ 0,5°, что въ опредѣленіи теплоемкости даетъ ошибку 0,35%.

Такъ оп. № 28. Разность между температурой, если весь шарикъ въ парахъ и если онъ въ жидкости, 182,7° — 177° = 5,7°

Въ опытѣ № 18 тоже 6,2
» » № 17 » 6,2
» » № 23 » 5,

въ среднемъ 5,7.

Опыты опредѣленія теплоемкости анилина.

№ 9. $Q = 3599$. Температура капель 179,7° Анилина перегнано 219,2. $T = 22,2$; $T—t = 5,1539$; $T—t$ испр. 5,1007.

$$\int_{22,2}^{179,7} cdt = 83,75 \quad c_{22,2}^{179,7}\ 0,5317.$$

№ 10. $Q = 3636$. Температура капель 179,2°. Анилина перегнано 223,3; $T = 22,4$; $T—t = 5,0972$; $T—t$ испр. $= 5,044$.

$$\int_{22,4}^{179,2} cdt = 82,11 \quad c_{22,4}^{82,11}\ 0,5236.$$

№ 11. $Q = 3585$. Температура капель 179,3° $T = 21$; $T—t = 5,3694$ испр. 5,3000. Анилина перегнано 227,1.

$$\int_{21}^{179,3} cdt = 83,67 \quad c_{20}^{179,3}\ 0,5311.$$

Среднее изъ трехъ 0,5288 весьма близко къ истинному.

Сопоставленіе всѣхъ полученныхъ данныхъ показываетъ, что при температурахъ до 137° средняя теплоемкость анилина увеличивается. Затѣмъ она уменьшается около 158°, проходитъ черезъ минимумъ и снова увеличивается по мѣрѣ приближенія къ температурѣ кипѣнія. Если теплоемкость мы выразимъ какъ функцію температуры формулой:

$$c = a + bt + ct^2 + \ldots \qquad (1)$$

то полная теплоемкость отъ t до t_1

$$\int_{t}^{t_1} cdt = a\left(t - t_1\right) + \frac{b}{2}\left(t^2 - t_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(t^3 - t_1^3\right) + \ldots \qquad (2)$$

и средняя теплоемкость между этими температурами:

$$c = a + \frac{b}{2}\left(t + t_1\right) + \frac{c}{3}\left(t^2 + t\,t_1 + t_1^2\right) + \ldots \qquad (3)$$

Понятно, что если средняя теплоемкость проходитъ при извѣстной температурѣ черезъ минимумъ или максимумъ, то истинная теплоемкость прошла его при еще низшей. Можно было, конечно, выразить результаты опыта формулой (3) и узнать по формулѣ (1), гдѣ минимумъ истинной теплоемкости. Оказалось, однако, что зависимость очень сложна и не выражается кривой третьей степени. Нужныя для вычисленій величины полной теплоемкости легко и точно можно было получить графической интерполяціей.

Опредѣленіе скрытой теплоты испаренія.

Перехожу къ изслѣдованію скрытыхъ теплотъ испаренія анилина. Выше уже было указано, что здѣсь нельзя было употреблять приборы, предложенные прежними изслѣдователями. Такъ какъ анилинъ весьма медленно проводитъ тепло, то пришлось пропускать его по длинному змѣевику. Этотъ змѣевикъ сдѣланъ широкимъ, чтобы анилинъ его не залѣплялъ; наконецъ, перемѣшивалась перегнанная жидкость въ пріемникѣ или цѣнтробѣжной мѣшалкой или токомъ сухого воздуха (рис. 4 табл. IX). Далѣе пришлось значительно измѣнить и самый перегонный аппаратъ. Исходной формой былъ описанный въ статьѣ о хлористоводородномъ анилинѣ, окончательно остались двѣ формы. Онѣ изображены на таблицѣ IX, рис. 2 и рис. 3. Вторая форма удобнѣе потому, что позволяетъ отогнать любое количество анилина въ колбочку и, заперевъ зажимъ, направить пары въ калориметръ. Я лишь тогда сталъ считать, что скрытая теплота испаренія анилина опредѣлена, когда 8 опытовъ, поставленныхъ самымъ различнымъ образомъ, дали совпадающіе результаты.

Опыты производились въ большомъ калориметрѣ (3500 гр.), который былъ окруженъ водяной оболочкой, а сверху закрытъ жестяными, картонными и азбестовыми покрышками. Перегонный аппаратъ былъ замотанъ азбестовымъ шнуромъ и ватой, а сверху фольгой, чтобы уменьшить лучеиспусканіе. Само собой, что калориметръ слегка все-таки нагрѣвался и это нагрѣваніе было измѣрено въ двухъ опытахъ, въ которыхъ анилинъ перегонялся черезъ калориметръ въ такомъ аппаратѣ. Величина поправки: для 5 мин. 0,0050; для 10 мин. 0,0115; для 20 мин. 0,0210; для 40 мин. 0,0410. Аппаратъ можно было снять съ калориметра тотчасъ же по окончаніи перегонки.

№ 150. Перегонный аппаратъ, рис. 3. Длина змѣевика пріемника 1 метръ, ширина 1 с. Въ пріемникѣ термометръ, калориметрическій, служащій такъ же

мѣшалкой. Въ концѣ опыта температура этого термометра и калориметра сравнялись. $B = 744,4$ мм. $\theta = 183,6$ $Q = 3751$. Перегнано анилина 68,685; $T=21,6°$; $T-t=3,5924$; $T-t$ испр.$=3,5854$.

$$\int_{21,6}^{183,6} cdt + c = 195,8 \text{ кал.}$$

№ 53. Перегонный аппаратъ той же формы. Пріемникъ со змѣевикомъ 70 сант. Внутри термометръ, какъ въ предыдущемъ опытѣ.

$B=751,9$ мм.; $\theta=183,9°$; $Q=3775$; $T=22,5$. Перегнано анилина 95,523 гр. $T-t=4,967$; $T-t$ испр.$=4,9555$.

Время перегонки 11 мин.

$$\int_{20}^{183,6} cdt + \rho = 195,8$$

№ 54. Аппараты той же формы $B=753,2$ мм.; $\theta=184,1°$; $Q=3775$; $T=20,3$; $T-t=4,0243$; $T-t$ испр.$=4,0193$.

$$\int_{20,3}^{184,1} cdt + \rho = 196,3 \text{ кал.}$$

№ 60. Перегонный аппаратъ (рис. 2). Пріемникъ съ тремя оборотами и въ немъ центробѣжная мѣшалка.

$B = 765,6$; $\theta = 184,7$; $Q=3752$; перегнано анилина 75,20 гр.; $T=21,6$; $T-t=3,9488$; $T-t=3,9368$.

$$\int_{21,7}^{184,7} cdt + \rho = 196,4 \text{ кал.}$$

№ 119. Перегонный аппаратъ типа рис. 2. Пріемникъ со змѣевикомъ въ 70 сант.

Перемѣшиваніе сухимъ воздухомъ. $B = 752,8$ мм.; $\theta = 184,1°$; $Q = 3763$. $T-t=20,6$; $T-t=4,0952$; $T-t$ испр.$=4,084$.

$$\int_{20,6}^{184,1} cdt + \rho = 195,8$$

№ 122. Приборы тѣ же.

$B = 752,8$ мм.; $\theta = 184,1$; $Q = 3756$; $T = 19,3$; перегнано анилина 76,49; $T-t=4,013$; $T-t$ испр.$=4,002$.

$$\int_{19,3}^{184,1} cdt + \rho = 196,5$$

Во всѣхъ этихъ опытахъ оставалось неразъясненнымъ лишь то, не охлаждаются ли пары, проходя черезъ жидкость, окружающую тонкую трубочку. Чтобы провѣрить это, были сдѣланы опыты, гдѣ изгиба a (рис. 3) трубки, идущей отъ реторты, не было.

*

№ 141. Пріемникъ со змѣевикомъ 1 м.

$B = 760$ мм.; $T = 184{,}5$; $Q = 3730$; $T = 19{,}8°$; перегнано анилина 60,505; $T - t = 3{,}2011$; $T - t$ испр. $= 3{,}1780$.

$$\int_{19,8}^{184,5} cdt + \rho = 196{,}9$$

№ 142. Аппараты построены такъ же, но наверху вертикальной трубки перегоннаго аппарата нѣтъ зажима, чтобы посмотрѣть, не оказываетъ ли вліяніе возможное увеличеніе давленія въ узенькой трубкѣ.

$B = 756$ мм.; $\theta = 184{,}3$; $T = 17{,}5°$; время перегонки 30 мин. $T - t = 1{,}9089$ $T - t$ испр. $= 1{,}8779$.

$$\int_{17,6}^{184,3} cdt + \rho = 198{,}8 \text{ кал.}$$

Сопоставивъ результаты этихъ опытовъ, мы видимъ, что отклоненіе отъ средняго не превосходитъ 0,5%.

Для иcлѣдованія скрытыхъ теплотъ испаренія при другихъ давленіяхъ служили немного лишь измѣненные приборы. Именно въ вертикальную трубку пріемника была вставлена волосная, сверху оканчивающаяся тройникомъ трубка. Одна вѣтвь тройника была заперта каучукомъ съ винтовымъ зажимомъ, а другая присоединялась къ аппарату для уменьшенія давленія. Перегонный аппаратъ такъ же былъ присоединенъ къ этому аппарату. Послѣдній былъ такъ же устроенъ, какъ и въ предыдущей работѣ автора [1]). По окончаніи опыта можно было впустить воздухъ черезъ боковую трубочку тройника и такимъ образомъ перемѣшать анилинъ. При низкихъ давленіяхъ анилинъ кипитъ сильными толчками, поэтому черезъ него приходилось пропускать пузырьки воздуха изъ волосного конца трубочки. Наконецъ, можно было опасаться, что при быстрой гонкѣ насосъ не успѣваетъ удерживать достаточное разрѣженіе въ перегонномъ аппаратѣ. Для того, чтобы провѣрить это, въ опытѣ № 143 въ камеру перегоннаго аппарата былъ вставленъ термометръ. Разница между вычисленной изъ давленія и наблюденной температурой была ничтожная (см. ниже). Наконецъ, нельзя было тотчасъ по окончаніи опыта снять перегонный аппаратъ. Поэтому, перемѣшавъ воздухомъ анилинъ и приведя давленіе въ приборѣ къ нормальному (на это нужно было 7—12 мин.), я снималъ перегонный аппаратъ и тогда отсчитывалъ послѣдній періодъ для поправки. Поправку Реньо-Пфаундлера можно было ввести двумя

[1]) Loco cit.

способами. Или можно считать конечный періодъ, когда еще перегонный аппаратъ не снятъ, такъ какъ азбестовая оболочка охлаждается весьма медленно, и не вводить поправки на нагрѣваніе отъ аппарата; или считать конечный періодъ по снятіи перегоннаго аппарата и вводить поправку. Та и другая поправка указана въ каждомъ опытѣ, разница меньше ошибокъ опыта.

№ 122. $B=616{,}2$ мм.; $\theta=176{,}4°$. $Q=3776$; $T=20$. Перегнано анилина 78,22 гр. $T-t=4{,}0444$—поправка по первому; способу $T-t=4{,}0345$—поправка по второму способу,

$$\int_{20}^{176,4} cdt + \rho = 195{,}2.$$

№ 120. $B=413{,}1$ мм.; $\theta=162{,}2°$; $T=20{,}1$. $Q=3770$. Перегнано анилина 92,45 гр. $T-t$ испр. 4,6392.

$$\int_{20,1}^{162} cdt + \rho = 188{,}8.$$

№ 124. $B=272$ мм.; $\theta=148{,}6°$; $T=21{,}1$; $Q=3772$; перегнано анилина 86,769 гр. $T-t$ испр.$=4{,}2175$.

$$\int_{21,1}^{148,6} cdt + \rho = 182{,}3.$$

№ 128. $B=185{,}8$ мм.; $\theta=138{,}7°$; $T=19°$; $Q=3751$; перегнано анилина 61,530 гр. $T-t$ испр.$=2{,}955$.

$$\int_{19}^{138,7} cdt + \rho = 180{,}1.$$

№ 137. $B=185$ мм.; $\theta=135{,}5°$; $T=18{,}3°$; $Q=3760$; перегнано анилина 37,467; $T-t$ испр.$=1{,}7825$.

$$\int_{18,3}^{135,5} cdt + \rho = 178{,}9.$$

№ 143. Въ камеру перегоннаго аппарата вставленъ термометръ. $B=140$ мм.; $\theta=128°$; $T=19{,}6°$; $Q=3771$. Перегнано анилина 52,602; $T-t$ испр.$=2{,}4175$.

$$\int_{19,6}^{128} cdt + \rho = 173{,}3 \text{ кал.}$$

№ 129. $B=124{,}3$ мм.; $\theta=126{,}5°$; $T=19{,}5$; $Q=3756$; перегнано анилина 54,759; $T-t$ испр.$=2{,}5255$.

$$\int_{19,5}^{126,5} cdt + \rho = 173{,}8 \text{ кал.}$$

Чтобы получить истинныя скрытыя теплоты испаренія при данной температурѣ, нужно изъ полученныхъ выше величинъ вычесть полныя теплоемкости. Эти послѣднія величины были взяты изъ кривой.

Въ слѣдующей таблицѣ помѣщены результаты опыта при нормальномъ давленіи.

Означенія столбцовъ такія же, какъ и раньше; въ послѣднемъ столбцѣ $\int_{20}^{\theta} cdt + \rho$ означаетъ полную скрытую теплоту испаренія при температурѣ 20° и нормальномъ давленіи.

N	B	θ	T	$\int cdt+\rho$	$\int cdt$	ρ	$\int_{20}^{\theta} cdt+\rho$
50	744,4	183,6	21,6	195,8	85,9	109,5	196,6
53	751,9	183,9	22,5	195,8	85,5	110,3	197,0
54	753,2	184,1	20,3	196,3	86,5	109,8	196,4
60	765,6	184,7	21,6	196,4	86,4	110	197,2
119	752,8	184,1	20,6	195,8	86,5	109,3	196,0
122	752,8	184,1	19,3	196,5	87,3	109,2	196,0
141	760	184,5	19,8	196,9	87,3	109,6	197,0
142	756	184,3	17,5	198,8	88,8	110	197,4

Такимъ образомъ для полной скрытой теплоты испаренія при нормальномъ давленіи мы получаемъ **196,7** съ наибольшимъ отклоненіемъ 0,7 кал. Величина на 4 кал. выше числа Лугинина. Отклоненіе отдѣльныхъ опытовъ отъ средняго у меня гораздо меньше, чѣмъ у Лугинина, хотя почти всѣ опыты были поставлены весьма различно.

Истинная скрытая теплота испаренія при температурѣ **184,3°** и **756** мм. давл. = **109,6** съ отклоненіемъ до 0,6 кал., т. е. 0,5% и вѣроятною погрѣшностью въ 0,03%, опять-таки на 6 кал. выше числа Лугинина и на 5 кал. ниже числа М. Маршалль. Уже эти результаты показываютъ, насколько важно обратить вниманіе на теплопроводность анилина.

Слѣдующая таблица даетъ тѣ же величины для различныхъ давленій и температуръ. Обозначенія тѣ же.

N	B	θ	T	$\int cdt+\rho$	$\int cdt$	ρ	$\int_{20}^{\theta} cdt+\rho$
—	760	184,5	20	—	87,1	109.6	196,7
122	616	176,4	20	195,2	82,6	112,6	195,2
120	413	162,2	20,1	188,8	74,1	114,7	188,9
124	272	148,6	21	182,3	66	116,3	182,7
137	186	138,7	19,3	180,1	62,7	117,4	179,6
128	185	135,5	18,3	178,9	61,0	117,9	180,2
143	140	128	19,6	173,3	56,3	117.9	174,1
129	124,5	126,5	19,5	173,8	55,6	118,2	174,1

Изъ таблицы видно, что ρ какъ и слѣдовало ожидать возрастаетъ съ пониженіемъ температуры, а полная скрытая теплота испаренія увеличивается. Отконенія отъ этого весьма незначительны и лежатъ въ предѣлѣ ошибокъ опыта.

Сопоставляя вмѣстѣ всѣ данныя этой работы, мы легко можемъ разъяснить недоразумѣнія, на которыя указано вначалѣ. Прежде всего, обращаясь къ вопросу объ ассоціаціи анилина, константа Трутона, полученная нами, равна

$$K_т = \frac{109,6 \times 93}{457,5} = 22,3.$$

Изъ нея ясно, что анилинъ слегка лишь ассоціированъ при температурѣ кипѣнія. Такъ какъ температуры кипѣнія анилина при различныхъ давленіяхъ хорошо извѣстны изъ работы Рамзая, то можно вычислить $\frac{dp}{dt}$ при температурѣ кипѣнія.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{771,5 - 732,65}{(185 - 183) \, . \, 760} = 0,02565.$$

Плотность насыщенныхъ паровъ, вычисленная изъ формулы Клаузіуса-Клапейрона, при температурѣ кипѣнія равняется почти нормальной: $d = 48,3$ вмѣсто 46,5.

Въ 1886—87 году Шиффъ, изслѣдовавъ измѣненіе теплоемкости жидкостей при измѣненіи температуры, установилъ правило, что теплоемкость измѣняется въ линейной зависимости отъ температуры. Онъ нашелъ, что правило приложимо и къ анилину. За́мѣтимъ, однако, что едва-ли возможно полагаться на это правило, такъ какъ въ опытахъ Шиффа нижняя граница температуръ измѣняется отъ 7° до 11°, а верхняя отъ 78° до 137°.

Для анилина при высшихъ температурахъ это правило совершенно неприложимо. Однако, мало того, что функція очень сложна, средняя теплоемкость проходитъ черезъ рѣзкій минимумъ при 158°. Несомнѣнно, что истинная теплоемкость имѣетъ его еще ниже.

Существованіе минимума, однако, легко объяснить, если сопоставить данныя для ассоціаціи анилина. Въ самомъ дѣлѣ, если молекулы анилина при низкихъ температурахъ ассоціированы, то при нагрѣваніи тратится тепло и на увеличеніе тепловой энергіи частицъ и на диссоціацію ихъ. При извѣстной температурѣ большая часть изъ нихъ диссоціирована; ясно, что при этой температурѣ теплота будетъ тратиться только на нагрѣваніе, и теплоемкость будетъ значительно ниже прежней. Приближаясь къ температурѣ кипѣнія, она будетъ снова возрастать. Минимумъ истинной теплоемкости лежитъ между 110°—140°; и, дѣйствительно, отъ 19,5° до 77,7°, по наблюденіямъ Дютуа и Фредерика, онъ сильно ассоціированъ, а выше 137° по наблюденіямъ Рамзая ассоціація очень невелика.

Разсматривая измѣненіе теплотъ испаренія въ зависимости отъ температуры, мы видимъ, что полныя скрытыя теплоты испаренія уменьшаются въ весьма сложной зависимости отъ температуры. Истинныя скрытыя теплоты испаренія возрастаютъ сначала быстро, а затѣмъ очень медленно. Картина та же самая, что и у спирта и уксусной [1]) кислоты, сильно ассоціированныхъ жидкостей. Очевидно, что до 140° къ скрытой теплотѣ испаренія прилагается еще скрытая теплота диссоціаціи сложныхъ молекулъ.

Очень интересно высчитать плотности насыщенныхъ паровъ при различныхъ температурахъ. Въ таблицѣ приведены эти данныя: $\frac{dp}{dt}$ изъ кривой точекъ кипѣнія Рамзая; $d_н$ плотность по водороду насыщенныхъ паровъ и въ послѣднемъ столбцѣ возможныя ошибки въ величинѣ $\frac{dp}{dt}$.

---

[1]) Работы Рамзая.

B	θ	ρ	$^{dp}/_{dt}$	d_H	Ошибка.
760	184,5	109,6	0,0555	48,3	0,2%
616	176,4	112,6	00,147	47,5	0,2%
413	162,2	114,7	0,15888	47,9	0,2%
212	148,6	116,3	0,01111	48,3	0,2%
186	138,7	117,5	0,008335	49,0	1,5%
185	135,5	117,6	0,008335	50,2	
143	140	117,9	0,006604	48,9	4%
124,5	126,5	118,2	0,005860	48,0	2%

Плотности насыщенныхъ паровъ должны уменьшаться по мѣрѣ удаленія отъ температуры кипѣнія. Въ данномъ случаѣ, однако, плотность проходитъ черезъ максимумъ и снова уменьшается. Это исключеніе можно объяснить лишь тѣмъ, что при низшихъ температурахъ и въ парахъ сохраняются сложныя молекулы, подобно тому, что наблюдалъ Рамзай при изслѣдованіи уксусной кислоты.

Результаты работы. При калориметрическихъ работахъ необходимо обращать вниманіе на теплопроводность жидкости. Выработаны методы для точнаго опредѣленія скрытой теплоты испаренія при ненормальномъ и уменьшенномъ давленіи. Разработанъ новый методъ опредѣленія теплоемкости отъ температуры кипѣнія до комнатной. Теплоемкость анилина быстро увеличивается отъ 10° до 137°, проходитъ черезъ минимумъ и снова увеличивается по мѣрѣ приближенія къ температурѣ кипѣнія.

Это измѣненіе теплоемкости стоитъ въ зависимости отъ степени ассоціаціи при различныхъ температурахъ. Полныя скрытыя теплоты испаренія анилина возрастаютъ съ возвышеніемъ температуры. Истинныя скрытыя теплоты возрастаютъ по мѣрѣ пониженія температуры сначала быстро, а между 150°—125° очень медленно. Плотности насыщенныхъ паровъ имѣетъ максимумъ около 140°—130°. Анилинъ сильно ассоціированъ при низкихъ температурахъ, слабо при температурѣ кипѣнія.

8 окт. 1902.

Изъ химической лабораторіи Казанскаго университета.

165. Къ вопросу объ изомеріи между олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой кислотами.

(Статья вторая).

А. Альбицкаго.

Въ 31 т. Ж. Р. Х. О, стр. 76—100, мною было указано, что при послѣдовательномъ дѣйствіи хлорноватистой кислоты и ѣдкаго кали на олеиновую, элаидиновую, эруковую и брассидиновую кислоты получаются диоксикислоты, но не тѣ, которыя получаются изъ данной непредѣльной кислоты окисленіемъ ея хамелеономъ, а другого стереоизомернаго ряда. Такъ, изъ олеиновой кислоты получена диоксистеариновая съ т. п. 99,5°, а не 136,5°, какъ бы слѣдовало ожидать, и т. п. При дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ въ этомъ направленіи оказалось, что указанная реакція не есть единственная, при которой получаются ненормальные съ точки зрѣнія геометрической изомеріи продукты, что есть еще и другія реакціи, примѣняя которыя, изъ данной непредѣльной кислоты можно по желанію получить ту или другую диоксикислоту, что готовую диоксикислоту можно перевести въ другую, ей стереоизомерную, и что, наконецъ, можно отъ диоксикислоты перейти къ непредѣльной, но другого стереоизомернаго ряда.

На основаніи найденныхъ опытныхъ данныхъ можно сдѣлать выводъ, что не всегда возможно по конфигураціи исходнаго вещества судить о конфигураціи полученнаго продукта, такъ какъ иногда, какъ, напримѣръ, въ данномъ частномъ случаѣ, имѣютъ значеніе и условія реакціи, напр. кислая или щелочная среда. Эта мысль о вліяніи характера реагента на натуру (въ смыслѣ стереоизомеріи) получаемаго продукта, высказанная въ предварительномъ сообщеніи, сдѣланномъ въ сентябрскомъ засѣданіи 1900 г. химическаго отдѣленія Р. Ф. Х. О. [1]), находитъ подтвержденіе въ слѣдующихъ словахъ авторитетнаго американскаго химика Артура Михаэля: «стереохимическія отношенія при переходѣ отъ ненасыщенныхъ къ насыщеннымъ веществамъ, равнымъ образомъ и при обратныхъ процессахъ, зависятъ отъ вступающихъ въ дѣйствіе

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 640 (*1900*).

химическихъ силъ и поэтому онѣ не только функція атомовъ, находящихся въ частицѣ, но и дѣйствующаго реагента» [1]). Такъ какъ уже было найдено, что при нѣкоторыхъ условіяхъ можно изъ непредѣльнаго соединенія получить предѣльное, являющееся анормальнымъ продуктомъ реакціи, то интересно было испытать, возможно ли и при какихъ условіяхъ отъ предѣльнаго вещества, въ данномъ случаѣ диоксикислоты, перейти къ непредѣльной кислотѣ и притомъ такъ, чтобы послѣдняя была тоже анормальнымъ продуктомъ реакціи, т. е., чтобы она относилась къ другому стереоизомерному ряду, и кромѣ того, возможно ли превращеніе диоксикислоты въ ея стереоизомеръ, подобно тому, какъ можно одну изъ непредѣльныхъ кислотъ перевести въ другую, ей стереоизомерную.

Превращеніе диоксистеариновой кислоты съ т. п. 136,5° въ элаидиновую.

Для рѣшенія перваго вопроса были поставлены опыты превращенія диоксистеариновой кислоты въ дибромстеариновую при помощи HBr по уравненію:

$$C_{17}H_{33}(OH)_2\,COHO + 2HBr = C_{17}H_{33}Br_2\,COHO + 2H_2O$$

и затѣмъ отнятія брома.

Опытъ I. Взято было 10 гр. диоксистеариновой кислоты съ т. п. 133°—135°, растерто въ мельчайшій порошокъ, помѣщено въ колбу, въ которую было налито немного воды, и насыщалось газообразнымъ бромоводородомъ при охлажденіи водой со льдомъ и при частомъ взбалтываніи колбы. Бромистый водородъ приготовлялъ изъ бромистаго калія и сѣрной кислоты (1 ч. H_2O и 3 ч. H_2SO_4). Для очищенія пропускалъ его черезъ пустую Дрекселевскую склянку, охлаждаемую водой со льдомъ, гдѣ сгущались пары воды, и затѣмъ черезъ U образную трубку, наполненную краснымъ фосфоромъ съ битымъ стекломъ. При насыщеніи бромоводородомъ порошокъ диоксистеариновой кислоты мало по малу превратился въ густую, тягучую, буровато-красную маслянистую жидкость, въ которой было очень немного кусочковъ диоксистеариновой кислоты. Эти кусочки при стояніи до другого дня почти всѣ исчезли, затѣмъ колба была нагрѣта нѣкоторое время на водяной банѣ. Послѣ нагрѣванія въ колбу была прибавлена вода и бромопродуктъ былъ извлеченъ эфиромъ.

---

[1]) Arthur Michael. Berl: **34**, 3646 (*1901*).

Анализъ этого бромюра далъ слѣдующіе результаты: 0,258 гр. вещества дали 0,223 гр. AgBr.

Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{34}Br_2O_2$
36,78%.	36,16% [1].

Для отнятія брома бромюръ былъ растворенъ въ абсолютномъ спиртѣ, затѣмъ прибавлены были цинковыя стружки и соляная кислота и реакція ведена была сначала при обыкновенной температурѣ, а затѣмъ при нагрѣваніи на водяной банѣ. По окончаніи реакціи растворъ былъ отфильтрованъ отъ избытка стружекъ, спиртъ отогнанъ и для окончательнаго удаленія его продуктъ реакціи былъ прокипяченъ съ водой. Выдѣлившійся маслянистый слой по охлажденіи застылъ. Для разложенія могущихъ образоваться при этой реакціи этильныхъ эфировъ продуктъ реакціи былъ обмыленъ ѣдкимъ кали; калійныя соли, по раствореніи въ водѣ, разложены соляной кислотой. Выдѣленныя кислоты, вѣсомъ 7 гр., плавились при 53°—83° и застывали 42°—40°. Многочисленными перекристаллизовками изъ спирта и эфира удалось выдѣлить двѣ фракціи, обладающія опредѣленными температурами плавленія: одна съ т. п. 130°—131° и т. з. 121°—116° и другая съ т. п. 44°—45°, т. з. 41°—40°. Фракція съ т. п. 130°—131° есть неизмѣненная диоксистеариновая кислота, находившаяся въ видѣ примѣси въ бромюрѣ, и если, не смотря на это, опредѣленіе брома дало удовлетворительные результаты, то это можно объяснить тѣмъ, что отъ бромюра не сполна была отмыта бромоводородная кислота. Фракція же съ т. п. 44°—45° по температурѣ плавленія и по внѣшнему виду,—она при перекристаллизовкѣ изъ эфира выдѣлилась въ видѣ листочковъ,—напоминала элаидиновую кислоту. Для доказательства этого изъ этой фракціи былъ приготовленъ дибромидъ, для чего къ бензольному раствору кислоты при охлажденіи по каплямъ прибавлялся бензольный же растворъ брома до появленія неисчезающаго окрашиванія. По испареніи бензола и перекристаллизовкѣ изъ эфира дибромидъ плавился при 26°—28° и застывалъ при 14°—12°. Дибромидъ элаидиновой кислоты плавится при 27°.

При анализѣ его получено слѣдующее:

0,302 гр. вещества дали 0,256 гр. AgBr.

Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{34}Br_2O_2$
Br 36,07%.	36,16%.

---

[1]) Всѣ анализы вычислялись по атомнымъ вѣсамъ, принятымъ комиссіей при нѣмецкомъ химическомъ обществѣ.

Фактъ образованія элаидиновой кислоты заставилъ подробнѣе изучить эту реакцію съ цѣлью опредѣлить, происходитъ ли полная перегруппировка диоксистеариновой кислоты при образованіи дибромида или перегруппировывается только нѣкоторая часть ея, вслѣдствіе чего можно ожидать, что въ числѣ другихъ продуктовъ реакціи найдется и нормальный, т. е. олеиновая кислота.

Для этого былъ вторично поставленъ такой же опытъ превращенія диоксистеариновой кислоты въ дибромстеариновую, только въ большемъ масштабѣ.

Опытъ II [1]). Взято было 57 гр. диоксистеариновой кислоты съ т. п. 133°—135°; всѣ операціи ведены были совершенно такъ же, какъ и въ первомъ опытѣ. Вслѣдствіе болѣе продолжительнаго насыщенія бромоводородомъ и болѣе долгаго нагрѣванія на водяной банѣ для полученія однороднаго продукта, онъ сталъ почти черно-бурымъ и былъ значительно гуще, чѣмъ въ первомъ опытѣ. Опредѣленіе брома въ высушенномъ при 100° веществѣ дало слѣдующее:

0,2555 гр. вещества дали 0,1685 гр. AgBr.

Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{34}Br_2O_2$;	для $C_{18}H_{34}(OH)BrO_2$
Br 28,06%	36,16%	21,08%.

Анализъ показываетъ, что полученный дибромидъ нечистъ. Недостатокъ брома можно объяснить или присутствіемъ непрореагировавшей диоксистеариновой кислоты, которая, будучи почти нерастворима въ эфирѣ, въ присутствіи дибромида перешла въ растворъ, или примѣсью бромоксистеариновой кислоты—продукта неполнаго замѣщенія бромомъ водныхъ остатковъ диоксистеариновой кислоты. Повидимому, здѣсь имѣютъ мѣсто та и другая причина, какъ видно будетъ изъ дальнѣйшаго изслѣдованія продуктовъ послѣ отнятія брома. Эта реакція произведена была такъ же, какъ и въ первомъ опытѣ; полученный продуктъ былъ обмыленъ KOH и выдѣленная затѣмъ при помощи HCl кислоты были растворены въ эфирѣ, причемъ осталось около 7 граммовъ нерастворившагося въ эфирѣ остатка, который, судя по температурѣ плавленія, оказался диоксистеариновой кислотой.

Такъ какъ оставшіяся по отгонкѣ эфира кислоты оказались содержащими бромъ, то была взята часть остатка, высушена при 100° и въ ней опредѣлено содержаніе брома:

0,257 гр. вещества дали 0,0235 AgBr, откуда Br—3,89%.

---

[1]) При постановкѣ этого опыта принималъ участіе студ. г. Ивановъ.

Въ виду этого все оставшееся количество было растворено въ спиртѣ и снова подвергнуто обработкѣ цинковыми стружками и соляной кислотой. Выдѣленныя послѣ обмыливанія кислоты были подвергнуты многочисленнымъ перекристаллизовкамъ изъ петролейнаго эфира, спирта и эфира. Полученныя въ концѣ концовъ фракціи по температурѣ плавленія разбились на пять слѣдующихъ группъ:

A. Фракція съ т. п. 128°—130° ни что иное, какъ взятая въ реакцію диоксистеариновая кислота, не подвергшаяся дѣйствію бромоводорода.

B. Фракція съ т. п. 98°—99°, т. з. 92°—88° и близкія къ ней: 1) т. п. 94°—99°, 2) т. п. 93°—97° и 3) т. п. 93°—94°. Температуры плавленія разныхъ фракцій этой группы указываютъ на диоксистеариновую кислоту, отвѣчающую элаидиновой кислотѣ. Образованіе ея легко можно объяснить дѣйствіемъ KOH при двукратномъ обмыливаніи на бромоксистеариновую кислоту, продуктъ неполнаго дѣйствія бромоводорода.

C. Фракціи: 1) съ т. п. 71°—77°, 2) т. п. 70°—74 и 3) т. п. 69°—71°, полученныя въ сравнительно небольшомъ количествѣ, и, что это такое, конечно безъ изслѣдованія сказать нельзя.

D. Фракція съ т. п. 44°—45°, т. з. 41°—39° и близкія къ ней: 1) т. п. 41°—43°, 2) т. п. 40°—43° и 3) т. п. 35°—41°. Эти всѣ фракціи, конечно, представляютъ болѣе или менѣе чистую элаидиновую кислоту. Что это такъ, видно изъ изслѣдованія фракціи съ подобной температурой плавленія въ первомъ опытѣ.

E. Нѣкоторое количество, вѣсомъ 13 гр., незакристаллизовавшихся остатковъ; въ нихъ заключается между прочимъ олеиновая кислота. Присутствіе ея здѣсь доказано окисленіемъ этихъ остатковъ марганцовокаліевой солью въ щелочномъ растворѣ. Продуктъ, полученный послѣ окисленія, перекристаллизованный изъ спирта, плавился при 110°—114° и застывалъ 104°—97°. Изъ него, перекристаллизовкой изъ эфира, выдѣлена фракція съ т. п. 128°—130,5°, т. з. 122°—116°. Температура плавленія указываетъ на диоксистеариновую кислоту.

Такимъ образомъ изъ этихъ двухъ опытовъ видно, что, при дѣйствіи бромоводорода на диоксистеариновую кислоту происходитъ не только замѣщеніе водныхъ остатковъ на бромъ, но и часть первоначально взятой диоксикислоты перегруппировывается въ стереоизомеръ, вслѣдствіе чего и получаются два дибромида, отвѣчающіе олеиновой и элаидиновой кислотамъ, изъ которыхъ подъ вліяніемъ Zn и HCl и образуются названныя кислоты. Перегруп-

пировка совершается именно при образованіи дибромида, а не при превращеніи его въ непредѣльную кислоту, такъ какъ извѣстно, на основаніи работъ Бурга [1]), Отто [2]) и Гольта [3]), что при дѣйствіи возстановляющихъ веществъ на дибромиды элаидиновой, эруковой и брассидиновой кислотъ получаются вновь тѣ же самыя кислоты.

Превращеніе диоксикислотъ въ ихъ стереоизомеры.

Послѣ того какъ доказана была возможность превращенія диоксистеариновой кислоты при дѣйствіи бромоводорода въ непредѣльную, относящуюся къ другому стереоизомерному ряду, интересно было превратить данную диоксикислоту въ другую, ей стереоизомерную, прямо, не переходя черезъ непредѣльную. На возможность такого превращенія и путь, которымъ можно осуществить его, указывало образованіе фракціи съ т. п. 98°—99° при второмъ, только что описанномъ, опытѣ; нужно только для этого замѣстить одинъ водный остатокъ на бромъ, а затѣмъ снова вмѣсто него ввести гидроксилъ.

Реакція ведена была слѣдующимъ образомъ.

Къ диоксистеариновой кислотѣ т. п. 133° — 135° прибавлено было въ четыре раза большее по вѣсу количество кристаллической уксусной кислоты и смѣсь насыщалась газообразнымъ бромоводородомъ до полнаго растворенія диоксистеариновой кислоты. На другой день продуктъ реакціи разлагался водой, выдѣлившееся масло отдѣлялось отъ водной жидкости фильтрованіемъ черезъ мокрый фильтръ и промывалось водой. Съ фильтра масло было снято при помощи эфира. Опредѣленіе брома въ маслянистомъ, незакристаллизовавшемся при долгомъ сохраненіи въ эксикаторѣ, веществѣ, высушенномъ при 100°, дало слѣдующее:

1) 0,39 гр. вещества дали 0,1755 гр. AgBr.
2) 0,298 гр. вещества другого приготовленія дали 0,131 гр. AgBr.

	Найдено.		Вычислено для
	1	2	$C_{18}H_{34}Br(C_2H_3O)O_3$
Br	19,16%	18,71%	18,97%

Изъ данныхъ анализа видно, что при указанной реакціи произошла замѣна одного гидроксила на бромъ, а въ другомъ водородъ замѣстился ацетильной группой, т. е. образовался уксусный эфиръ бромоксистеариновой кислоты.

---

[1]) Burg. Zeit. f. Chemie *1864*. 718.
[2]) Otto. Lieb. Ann. 135. 225.
[3]) Berl. Ber. 24. 4120.

Съ этимъ эфиромъ были продѣланы слѣдующіе опыты.

Взято 5 гр. и обработано въ фарфоровой чашкѣ крѣпкимъ воднымъ растворомъ 5 гр. КОН; смѣсь эта при постоянномъ помѣшиваніи палочкой нагрѣвалась на песчаной банѣ до тѣхъ поръ, пока не стала почти сухой, затѣмъ помѣщена была въ трубку и нагрѣвалась въ теченіе 8 часовъ до 180°. Послѣ нагрѣванія содержимое трубки было перенесено въ чашку, растворено въ водѣ и разложено соляной кислотой.

Выдѣленныя кислоты перекристаллизовывались изъ спирта. Первая фракція изъ спирта при перекристаллизовкѣ изъ эфира дала слѣдующія фракціи: 1) т. п. 95°—97°, т. з. 86°—85°, вѣсомъ болѣе грамма, и 2) т. п. 93°—96°, т. з. 83°—81°.

При повтореніи этого опыта въ совершенно такихъ же условіяхъ получено слѣдующее. Первая фракція изъ спирта, послѣ перекристаллизовки изъ эфира, дала двѣ фракціи:

1) т. п. 94°—97°, т. з. 82°—79° и 2) т. п. 92°—93°, т. з. 83°—81°.

При анализѣ фракціи съ т. п. 95°—97° получено слѣдующее:

0,1125 гр. вещества дали 0,283 гр. CO_2 и 0,117 гр. H_2O.

	Найдено:	Вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$
C	68,61%	68,27%
H	11,66%	11,49%

На основаніи анализа и температуры плавленія видно, что полученное вещество есть диоксистеариновая кислота; стало быть при вышеописанной реакціи взятая диоксистеариновая кислота превратилась въ свой стереоизомеръ. Это превращеніе произошло во время образованія эфира, а не отъ дѣйствія КОН при нагрѣваніи, какъ это видно изъ слѣдующаго опыта превращенія указаннаго эфира монобромоксистеариновой кислоты въ диоксистеариновую, выполненнаго при другихъ условіяхъ.

Мною указано было [1]), что при дѣйствіи ѣдкаго барита на хлороксистеариновую кислоту, продуктъ присоединенія HClO къ элаидиновой, получается глицидная кислота, которая при нагрѣваніи съ водою, подкисленной H_2SO_4, даетъ диоксистеариновую кислоту. Этотъ способъ и былъ примѣненъ для превращенія уксуснаго эфира монобромоксистеариновой кислоты.

Въ реакцію было взято 10 гр. эфира, растворено въ спиртѣ и обмылено насыщеннымъ при нагрѣваніи воднымъ растворомъ 15 гр. $Ba(OH)_2$, при нагрѣваніи на водяной банѣ въ теченіе 6 часовъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 31, 95.

По отгонкѣ на другой день спирта баріевыя соли были разложены при кипяченіи съ HCl и выдѣленныя кислоты перекристаллизованы изъ спирта. Выкристаллизовавшаяся кислота вѣсила 7 граммовъ; такъ какъ она оказалась содержащей минеральныя соли, то для очистки была растворена въ уксусной кислотѣ и изъ раствора осаждена водой. Отфильтрованная, промытая и высушенная прожиманіемъ въ пропускной бумагѣ глицидная кислота была перекристаллизована изъ эфира, при чемъ получены слѣдующія фракціи: 1) т. п. 54°—55°, т. з. 40°, брома не содержитъ и 2) т. п. 49°—52°, т. з. 29°—27°, содержащая слѣды брома.

Фракція съ т. п. 54°—55° была нагрѣта съ водою, подкисленною нѣсколькими каплями сѣрной кислоты въ запаянной трубкѣ до 160° въ теченіе 7 часовъ. Послѣ нагрѣванія кислота была перекристаллизована изъ спирта. Выдѣлившаяся фракція, при перекристаллизовкѣ изъ эфира, дала одну фракцію съ т. п. 96°—98°, т. з. 83°—82°. Маточные спиртовый и эфирный остатки послѣ удаленія растворителей были прокипячены съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали. Послѣ разложенія HCl и перекристаллизовки изъ спирта было получено еще нѣсколько диоксистеариновой кислоты, которая послѣ промывки на фильтрѣ эфиромъ плавилась при 95°—97° и застывала при 85°—83°.

Фракція съ т. п. 49°—52° была обработана крѣпкимъ воднымъ растворомъ KOH, смѣсь высушена и нагрѣта въ запаянной трубкѣ до 160° въ теченіе 7 часовъ. Выдѣленная обычнымъ путемъ кислота, послѣ перекристаллизовки изъ спирта и эфира, плавилась при 95°—97° и застывала при 85°—83°.

Подобнымъ же путемъ, т. е. переходя черезъ уксусный эфиръ бромоксибегеновой кислоты, диоксибегеновая кислота т. п. 99° была превращена въ свой стереоизомеръ.

Въ реакцію, для приготовленія эфира, была взята диоксибегеновая кислота съ т. п. 96°—98°, полученная изъ эруковой окисленіемъ реагентомъ Каро, прибавлено въ пять разъ большее по вѣсу количество кристаллической уксусной кислоты и смѣсь насыщалась бромоводородомъ. Такъ какъ не было замѣтно растворенія диоксибегеновой кислоты, то было прибавлено еще такое же количество уксусной кислоты и смѣсь, вновь насыщенная, оставлена была до другого дня. Такъ какъ и на другой день оставалась нерастворившаяся часть, то колба была нагрѣта на водяной банѣ въ теченіе часа; затѣмъ прибавлена была вода и выдѣлившаяся полукристаллическая масса отфильтрована, промыта водой и растворена въ

эфирѣ. Остатокъ по отгонкѣ эфира, при сохраненіи въ эксикаторѣ, превратился въ кристаллическое, пропитанное масломъ вещество.

При опредѣленіи брома получено слѣдующее:

0,3765 гр. вещества дали 0,185 гр. AgBr.

Найдено.	Вычислено для $C_{22}H_{42}Br(C_2H_3O)O_3$
Br 20,81%	16,76%

Въ виду неудовлетворительныхъ результатовъ полученное вещество было подвергнуто нѣкоторой очисткѣ. Предполагая, что полученный эфиръ кристалличенъ, взялъ часть и размазалъ на глиняной пластинкѣ для освобожденія отъ маслянистаго вещества. Высушенное такимъ образомъ вещество было снова анализировано.

0,274 гр. вещества дали 0,137 гр. AgBr.

Найдено.	Вычислено для $C_{22}H_{42}Br(C_2H_3O)O_3$
Br 21,28%	16,76%

Какъ видно изъ данныхъ анализа и въ этомъ случаѣ получены такіе же неудовлетворительные результаты.

Приписывая неудачу этого опыта тому, что было примѣнено нагрѣваніе, при которомъ бромоводородъ могъ дѣйствовать на образовавшійся эфиръ бромоксибегеновой кислоты, вытѣсняя ацетильную группу и давая дибромидъ, поставилъ другой опытъ, измѣнивъ нѣсколько условія реакціи.

Взята была диоксибегеновая кислота того же происхожденія съ т. п. 96°—98°, прибавлено въ десять разъ большее количество кристаллической уксусной кислоты. Смѣсь была слегка нагрѣта до растворенія диоксикислоты и чуть теплый растворъ насыщался бромоводородомъ до сильнаго дымленія. При стояніи до другого дня охладившійся растворъ далъ немного осадка, который и былъ отфильтрованъ. Фильтратъ былъ разложенъ водой, выдѣлившееся масло отфильтровано, промыто водой, снято съ фильтра эфиромъ. По отгонкѣ эфира и сгущеніи въ эксикаторѣ получилось масло съ ничтожной примѣсью кристаллическаго вещества. Анализъ его далъ слѣдующее:

0,253 гр. вещества дали 0,09 гр. AgBr.

Найдено	Вычислено для $C_{22}H_{42}Br(C_2H_3O)O_3$
Br 15,12%	16,76%

Хотя результаты анализа и не вполнѣ удовлетворительны, всетаки можно сказать, что уксусный эфиръ образовался, недостатокъ же въ содержаніи брома объясняется примѣсью того, нерастворимаго въ уксусной кислотѣ вещества, выдѣлившагося при охлажде-

ніи раствора. Вещество это, отжатое и высушенное въ эксикаторѣ, было испытано на содержаніе брома.

0,263 гр. вещества дали 0,022 гр. AgBr.
Отсюда Br—3,56%

Что это за вещество, осталось неизслѣдованнымъ. Во всякомъ случаѣ это не непрореагировавшая диоксибегеновая кислота, такъ какъ оно легко растворимо въ эфирѣ, темп. плав. его 73°—74°, т. з. 70°—69°.

Съ полученнымъ уксуснымъ эфиромъ бромоксибегеновой кислоты были продѣланы слѣдующіе опыты.

Взято 5 гр. его, обработано крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали, смѣсь высушена и нагрѣта въ запаянной трубкѣ 6 часовъ до 160°. Выдѣленныя, послѣ нагрѣванія, кислоты перекристаллизованы изъ спирта, при чемъ получены слѣдующія фракціи: 1) съ т. п. 122°—123°, т. з. 113°—111°, вѣсомъ 2 гр. и 2) т. п. 84°—93°, т. з. 74°—71°. Фракція съ т. п. 122°—123° вторичной перекристаллизовкой изъ спирта разбита на двѣ: 1) т. п. 130°—132°, т. з. 122°—120° и 2) т. п. 115°—118° т. з. 106°—103°.

При анализѣ фракціи съ т. п. 130°—132° получено слѣдующее:

0,1435 гр. вещества дали 0,374 гр. CO_2 и 0,1525 гр. H_2O.

Найдено	Вычислено для $C_{22}H_{44}O_4$
C 71,07%	70,88%
H 11,91%	11,93%

Изъ данныхъ анализа и температуры плавленія видно, что получена диоксибегеновая кислота, стереоизомерная со взятой въ реакцію. Другой диоксикислоты не получено, что видно изъ температуръ плавленія разныхъ фракцій.

Изъ другой части эфира была приготовлена глицидная кислота.

Дла этого было взято 6 гр. эфира, растворено въ спиртѣ и омылено при нагрѣваніи на водяной банѣ въ теченіе 8 часовъ крѣпкимъ воднымъ растворомъ $Ba(OH)_2$. По отгонкѣ спирта баріевыя соли были разложены при кипяченіи съ соляной кислотой. Выдѣленныя кислоты были перекристаллизованы изъ спирта съ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель уксусной кислоты. Выкристаллизовавшаяся глицидная кислота въ количествѣ 2,5 гр. плавилась 68°—69° и застывала при 64°—63°, содержала слѣды брома. Для очищенія еще разъ была перекристаллизована изъ спирта, послѣ чего темп. плав. стала 69°—71°, а т. з. 66°—65°. Брома не содержитъ.

*

Анализъ ея далъ слѣдующее:

0,1485 гр. вещества дали 0,406 гр. CO_2 и 0,159 гр. H_2O

Найдено	Вычислено для $C_{22}H_{42}O_3$
C 74,56°/₀	74,48°/₀
H 12,00°/₀	11,97°/₀

Анализированная фракція съ т. п. 69°—71° была нагрѣта въ запаянной трубкѣ съ водою, подкисленною нѣсколькими каплями слабой сѣрной кислоты до 170° въ теченіе 8 часовъ. Послѣ нагрѣванія полученное вещество было перекристаллизовано изъ спирта, откуда и выдѣлилась первая фракція съ т. п. 126°—129°, т. з. 119°—118°.

Оба маточные остатка были прокипячены съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали, послѣ чего, при перекристаллизовкѣ изъ спирта выдѣленной кислоты, получено еще нѣкоторое количество диоксибегеновой съ т. п. 127°—129°, т. з. 119°—116°.

Изъ вышеописанныхъ опытовъ видно, что переходъ отъ одного стереоизомернаго ряда можно осуществить при замѣщеніи водныхъ остатковъ въ диоксикислотахъ на бромъ, и это превращеніе бываетъ или неполное—черезъ дибромиды, или полное, какъ это видѣли, черезъ уксусные эфиры монобромоксикислотъ. Съ послѣднимъ выводомъ о полномъ превращеніи стоятъ въ кажущемся противорѣчіи результаты слѣдующаго опыта изслѣдованія кислотъ, полученныхъ при обмыливаніи ѣдкимъ баритомъ двууксуснаго эфира диоксистеариновой кислоты.

Двууксусный эфиръ диоксистеариновой кислоты былъ приготовленъ слѣдующимъ оброзомъ. Взятъ былъ вышеописанный уксусный эфиръ бромоксистеариновой кислоты и смѣшанъ съ уксуснокислымъ серебромъ, взятымъ въ небольшомъ избыткѣ, противъ теоріи; смѣсь помѣщена въ трубку, куда было прибавлено равное по вѣсу эфиру количество кристаллической уксусной кислоты, и нагрѣта 7 часовъ до 180°. По окончаніи нагрѣванія содержимое трубки было прокипячено съ водой, выдѣлившееся масло было отфильтровано вмѣстѣ съ AgBr, отъ котораго отдѣлено раствореніемъ въ спиртѣ. Около половины всего взятаго спирта было отогнано, къ остатку прибавленъ былъ крѣпкій водный растворъ $Ba(OH)_2$ и все нагрѣвалось на водяной банѣ. По отгонкѣ спирта баріевыя соли были разложены кипяченіемъ съ соляной кислотой и выдѣленныя кислоты дважды перекристаллизованы изъ спирта. При перекристаллизовкѣ изъ эфира получены слѣдующія

фракціи: 1) т. п. 129°—131°, т. з. 123°—120°; 2) т. п. 93°—101°, т. з. 80,6°—78,5°; 3) т. п. 94°—96°, т. з. 83°—79°; 4) т. п. 92°—93°, т. з. 81°—79° и 5) т. п. 92°—95°, т. з. 82°—79°. Первая и вторая фракціи были анализированы, причемъ получено слѣдующее:

1) 0,1289 гр. фракціи съ т. п. 129°—131° дали 0,3226 гр. CO_2 и 0,1328 гр. H_2O.

2) 0,1134 гр. фракціи съ т. п. 93°—101° дали 0,285 гр. CO_2 и 0,1154 гр. H_2O.

	Найдено 1	Найдено 2	Вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$
C	68,25%	68,54%	68,27%
H	11,54%	11,40%	11,49%.

Въ этомъ опытѣ получены двѣ диоксистеариновыя кислоты, причемъ количество высокоплавящейся значительно меньше, чѣмъ ея стереоизомера. Въ данномъ случаѣ интересно образованіе диоксистеариновой кислоты того же ряда, какъ и исходный матеріалъ для приготовленія уксуснаго эфира бромоксистеариновой кислоты, т. е. диоксикислоты съ т. п. 129°—131°. Подобные случаи образованія нормальныхъ продуктовъ были уже наблюдаемы мною [1]) при обмыливаніи моноуксусныхъ эфировъ диоксистеариновыхъ кислотъ, получаемыхъ дѣйствіемъ уксуснокислаго серебра на хлороксистеариновыя кислоты изъ элаидиновой и олеиновой.

Это кажется болѣе вѣроятнымъ объяснить тѣмъ, что при образованіи двууксуснаго эфира отъ дѣйствія довольно высокой температуры и присутствія уксусной кислоты происходитъ обратная перегруппировка, т. е., что взятая диоксистеариновая кислота аксіальносимметрическаго строенія, превратившаяся при образованіи уксуснаго эфира бромоксистеариновой кислоты въ вещество плансимметрическое, при образованіи двууксуснаго эфира снова частію превращается въ вещество аксіальносимметрическаго строенія.

Въ пользу такого объясненія перегруппировки отъ совмѣстнаго дѣйствія кислоты и высокой температуры говоритъ возможность полученія изъ этильнаго эфира β-фенилглицериновой кислоты двухъ двубензойныхъ эфировъ, смотря по условіямъ реакціи. Плёхль и Майеръ [2]), приготовляя этотъ эфиръ изъ этильнаго эфира β-фенилглицериновой кислоты съ т. п. 141° по способу Бауманъ-Шоттена, при дѣйствіи хлористаго бензоила въ щелочной средѣ при 0°, получили эфиръ съ т. п. 85°, при обмыливаніи дающій ту же самую кислоту; Липпъ же, дѣйствуя хлористымъ бензоиломъ на этильный эфиръ этой же кислоты при 150°, получилъ бензойный эфиръ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 31, 93—95.

[2]) Plöchl und Mayer. Berl. Ber. 30, 1606. [*1897*].

съ т. п. 109°, который при обмыливанiи даетъ другую, стереоизомерную β-фенилглицериновую кислоту съ т. п. 120°—121°.

Кромѣ того за это говоритъ и то обстоятельство, что дѣйствительно можно наблюдать неполное превращенiе диоксистеариновыхъ кислотъ одной въ другую при нагрѣванiи, если не съ уксусной кислотой, то съ уксуснымъ ангидридомъ, что видно изъ слѣдующихъ опытовъ.

Превращенiе диоксистеариновыхъ кислотъ въ стереоизомеры отъ дѣйствiя уксуснаго ангидрида. Сначала были сдѣланы опыты съ высокоплавящейся диоксистеариновой кислотой. Двууксусный эфиръ ея былъ приготовленъ нагрѣванiемъ въ запаянной трубкѣ съ уксуснымъ ангидридомъ [1]).

Взято было 2 гр. этого эфира, растворенно въ спиртѣ и обмылено при нагрѣванiи на водяной банѣ крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго барита. Выдѣленныя послѣ обмыливанiя и отгонки спирта при помощи HCl кислоты перекристаллизованы изъ спирта, при чемъ получены слѣд. фракцiи: 1) т. п. 132°—135°, т. з. 124°—120°, 2) т. п. 129°—131° т. з. 120°—117° и 3) т. п. 91°—102°, т. з. 86°—78°. Температура плавленiя третьей фракцiи указываетъ на образованiе низкоплавящейся диоксистеариновой кислоты. Въ сравнительно большемъ количествѣ она была получена при обмыливанiи KOH, а обмыливанiе произведено было уже не разъ упомянутымъ способомъ, нагрѣванiемъ въ запаянной трубкѣ. При перекристаллизовкѣ изъ спирта выдѣленныхъ послѣ реакцiи кислотъ получены двѣ фракцiи. Первая обработывалась нѣсколько разъ при нагрѣванiи эфировъ до полнаго растворенiя.

Выдѣлявшiеся при охлажденiи эфирныхъ фильтратовъ осадки собирались вмѣстѣ, т. п. ихъ 128°—131°, т. з. 122°—120°. При постепенномъ испаренiи эфира выдѣлились слѣдующiя фракцiи: 1) т. п. 125°—130°, 2) т. п. 106°—114°, т. з. 106°—100° и 3) т. п. 93°—95°, т. з. 93°—91,5°.

Вторая фракцiя изъ спирта, перекристаллизованная изъ эфира, раздѣлилась на слѣдующiя: 1) т. п 95°—107°, т. з. 96°—94°, 2) т. п. 94°—95°, т. з. 93°—91° и 3) т. п. 92°—93,5°, т. з. 92°—90°.

Еще яснѣе видно образованiе стереоизомерной диоксикислоты въ опытѣ обмыливанiя двууксуснаго эфира, полученнаго изъ низкоплавящейся диоксистеариновой кислоты, т. е. полученной окисленiемъ

---

[1]) Спиридоновъ. Ж. Р. Х. О. 19, 649 (*1887*).

хамелеономъ элаидиновой к. Двууксусный эфиръ, приготовленный обычнымъ путемъ, представлялъ густой сиропъ, ни чѣмъ не отличающійся по внѣшнему виду отъ описаннаго Спиридоновымъ.

Обмыливаніе его было произведено такъ же, какъ и въ только что описанномъ опытѣ. При перекристаллизовкѣ изъ спирта выдѣленныхъ кислотъ получено двѣ фракціи.

Первая перекристаллизовкою изъ эфира разбита на слѣдующія: 1) т. п. 128°—130°, т. з. 120°—118°, 2) т. п. 100°—101°, т. з. 83°—80° и 3) т. п. 95°—97°, т. з. 83°—78°.

Вторая изъ спирта, послѣ перекристаллизовки изъ эфира имѣла т. п. 94°—98° и т. з. 80°—78°.

Вѣсъ фракціи съ т. п. 128°—130° былъ 0,5 гр., а для приготовленія эфира было взято 5 гр. $C_{18}H_{36}O_4$ съ т. п. 96°—98°.

Анализъ ея далъ слѣдующее:

0,1575 гр. вещества дали 0,396 гр. CO_2 и 0,1675 гр. H_2O.

	Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$
C	68,57%	68,27%
H	11,56%	11,49%.

Вышеописанные опыты обмыливанія были произведены при возвышенной температурѣ потому, что они были сдѣланы въ началѣ настоящаго изслѣдованія, когда еще не были выяснены окончательно причины, производящія перегруппировку.

Чтобы не было сомнѣнія въ томъ, что перегруппировка совершается при образованіи эфира, а не при обмыливаніи его, былъ поставленъ слѣдующій опытъ.

Взято было 5 гр. диоксистеариновой кислоты съ т. п. 95°—97°, полученной дѣйствіемъ КОН на хлороксистеариновую кислоту изъ олеиновой. Приготовленный изъ нея обычнымъ путемъ двууксусный эфиръ былъ обмыленъ спиртовымъ растворомъ КОН при нагрѣваніи на водяной банѣ.

Выдѣленныя кислоты были перекристаллизованы изъ спирта. Первая фракція изъ спирта, при перекристаллизовкѣ изъ эфира, дала слѣдующія фракціи: 1) т. п. 125°—127°, т. з. 120°—118° вѣсомъ около 0,5 гр. 2) т. п. 118°—120°, 3) т. п. 111°—114° (2 и 3 очень немного) и 4) т. п. 95°—97°, т. з. 81°—80°. Дальнѣйшія фракціи были оставлены безъ изслѣдованія. Фракція съ т. п. 125°—127° при вторичной перекристаллизовкѣ изъ эфира дала: 1) съ т. п. 128°—130°, т. з. 125°—123° и 2) т. п. 124°—127°, т. з. 122°—117°.

Такимъ образомъ видно, что отъ дѣйствія уксуснаго ангидрида при нагрѣваніи одновременно съ образованіемъ двууксусныхъ эфи-

ровъ диоксистеариновыхъ кислотъ происходитъ и частичная перегруппировка взятой диоксикислоты въ ея стереоизомеръ.

Полученіе диоксикислотъ другого стереоизомернаго ряда.

Всѣ эти описанныя превращенія дозволяли надѣяться, что при полученіи диоксикислоты изъ непредѣльной можно получить ту или другую, смотря по желанію, измѣняя только условія реакціи. Какъ извѣстно, изъ дибромида олеиновой кислоты получена диоксистеариновая съ т. п. 136,5°, а изъ дибромида эруковой—диоксибегеновая съ т. п. 133° при сплавленіи съ окисью серебра, реагентомъ щ е л о ч н ы м ъ; если же реакцію замѣщенія брома на гидроксилъ вести въ средѣ к и с л о й, то можно ждать другихъ результатовъ. Съ цѣлью подтвердить это предположеніе были предприняты опыты съ дибромидами элаидиновой, эруковой и брассидиновой кислотъ. Они были превращены въ двууксусные эфиры и изслѣдованы выдѣленныя изъ послѣднихъ диоксикислоты.

Первоначальные опыты были произведены съ дибромидомъ элаидиновой кислоты. Для приготовленія дибромида къ раствору элаидиновой кислоты т. з. 45° въ CCl_4 по каплямъ прибавлялся таковой же растворъ брома до появленія неисчезающаго окрашиванія, при чемъ по временамъ колба, въ которой производилась реакція, охлаждалась водой. По испареніи большей части CCl_4 на воздухѣ въ открытой чашкѣ остатокъ его изгонялся нагрѣваніемъ теплой водой и дибромидъ очищался перекристаллизовкой изъ петролейнаго эфира. Полученный дибромидъ имѣлъ т. п. 27°—29° и т. з. 15°—11°. Дибромидъ элаидиновой кислоты плавится при 27°. Опредѣленіе брома дало слѣдующее:

0,306 гр. вещества дали 0,258 гр. AgBr

	Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{34}Br_2O_2$
Br	35,88%	36,16%.

Для приготовленія уксуснаго эфира было взято въ первый разъ 10 гр. дибромида, расплавлено на водяной банѣ и смѣшано съ 10 гр. (по теоріи 8 гр.) уксуснокислаго серебра и помѣщено въ трубкѣ, куда было прибавлено 15 гр. кристаллической уксусной кислоты и нагрѣто до 150° въ теченіе 7 часовъ. Послѣ нагрѣванія полученный продуктъ былъ разложенъ водой. Выдѣлившееся масло было отфильтровано вмѣстѣ съ AgBr, промыто водой и отъ AgBr отдѣлено растворенiемъ въ эфирѣ. По отгонкѣ эфира остался густой сиропъ, окрашенный въ бурый цвѣтъ. Проба съ окисью мѣди показала не-

значительное содержаніе брома. Безъ предварительной очистки отъ непрореагировавшаго дибромида, которую, кстати сказать, почти и невозможно произвести, эфиръ былъ обмыленъ крѣпкимъ воднымъ растворомъ $Ba(OH)_2$ въ присутствіи спирта при нагрѣваніи въ теченіе 12 часовъ на водяной банѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. По окончаніи обмыливанія и отгонки спирта баріевыя соли были разложены при кипяченіи съ соляной кислотой и выдѣленныя кислоты перекристаллизованы изъ спирта.

Первая фракція изъ спирта, промытая на фильтрѣ эфиромъ, вѣсила 4 гр. и имѣла т. п. 128°—130°, т. з. 121°—118°. Часть ея, перекристаллизованная для анализа изъ эфира, плавилась при 131°—133° и застывала при 126°—123°. Вторая фракція, выдѣлившаяся въ очень небольшомъ количествѣ, плавилась при 95°—97° и застывала при 93°—91°. При анализѣ фракціи съ т. п. 131°—133° получено слѣдующее:

0,132 гр. вещества дали 0,3295 гр. CO_2 и 0,1385 гр. H_2O.

	Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$
C	68,08%	68,27%
H	11,76%	11,49%.

Подобные же результаты, т. е. двѣ диоксистеариновыя кислоты, были получены и при обмыливаніи $Ba(OH)_2$ двууксуснаго эфира, полученнаго изъ дибромида нагрѣваніемъ съ сухой уксуснонатріевой солью въ присутствіи уксусной кислоты. Этотъ опытъ былъ поставленъ по слѣдующимъ соорбаженіямъ. При дѣйствія KOH и $Ba(OH)_2$ на уксусный эфиръ бромоксистеариновой кислоты изъ диоксистеариновой съ т. п. 136,5° получена, какъ указано выше, диоксистеариновая кислота съ т. п. 99°, между тѣмъ какъ, если этотъ эфиръ нагрѣваніемъ съ уксуснокислымъ серебромъ перевести въ двууксусный и его обмылить, то получаются оба стереоизомера. Любопытно было выяснить, отъ чего зависитъ различіе въ продуктахъ реакціи, отъ вторичной ли перегруппировки при образованіи двууксуснаго эфира или отъ какихъ-либо специфическихъ свойствъ серебра, такъ какъ, по изслѣдованіямъ Вальдена, наблюдается различіе въ дѣйствіи окиси серебра и ѣдкаго кали и барита [1]).

Образованіе эфира при дѣйствіи уксуснонатріевой соли идетъ значительно хуже, чѣмъ съ уксусносеребряной солью; по крайней

[1]) Онъ, дѣйствуя окисью серебра на *l*-бромянтарную к., получилъ *l*-яблочную, а изъ *d*-бромянтарной—*d*-яблочную; между тѣмъ какъ при дѣйствіи $Ba(OH)_2$ и KOH имъ получена изъ *d*-бромянтарной *l*-яблочная, а изъ *l*-бромянтарной *d*-яблочная. Berl. Ber. 30. 3146.

мѣрѣ, качественная рекція съ окисью мѣди показала значительно большее содержаніе брома въ эфирѣ, выдѣленномъ изъ продуктовъ реакціи обычнымъ путемъ.

Эфиръ былъ обмыленъ $Ba(OH)_2$ совершенно такъ же, какъ эта реакція производима была и раньше. Выдѣленныя изъ баріевыхъ солей кислоты перекристаллизовкою изъ спирта разбиты на двѣ фракціи и маточный остатокъ.

Первая фракція изъ спирта послѣ перекристаллизовки изъ эфира дала: 1) т. п. 128° — 131°, т. з. 124° — 120° и 2) т. п. 128°—131°, т. з. 123°—119°.

Вторая изъ спирта послѣ перекристаллизовки изъ эфира плавилась при 93°—95° и застывала при 81° — 78°; ея было значительно меньше.

Оказывается, стало быть, что и здѣсь продукты реакціи получаются тѣ же самые или что дѣйствіе уксусносеребряной соли не отличается качествено отъ дѣйствія уксуснонатріевой соли.

Двууксусный эфиръ при реакціи дибромида съ уксуснонатріевой солью, хотя въ небольшомъ количествѣ, но все-таки образовался и выдѣленныя диоксикислоты образовались при обмыливаніи на счетъ эфира, а не отъ дѣйствія $Ba(OH)_2$ на дибромидъ. Въ послѣднемъ случаѣ, при дѣйствіи ѣдкаго барита на дибромидъ происходитъ отнятіе бромоводорода съ образованіемъ монобромолеиновой кислоты, что доказано на опытѣ. Нѣкоторое количество дибромида (5 гр.) нагрѣвалось съ $Ba(OH)_2$ при соблюденіи всѣхъ вышеуказанныхъ условій реакціи. При разложеніи баріевой соли выдѣлилось масло, извлеченное эфиромъ. По отгонкѣ растворителя осталось свѣтло-желтое масло, не закристаллизовавшееся при полугодовомъ стояніи въ эксикаторѣ, но только сильно побурѣвшее. Опредѣленіе брома показало, что полученное вещество есть ничто иное, какъ монобромолеиновая кислота.

0,45 гр. вещества дали 0,227 гр. AgBr

Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{33}BrO_2$
Br 21,45%	22,13%.

Кромѣ ѣдкаго барита обмыливаніе получаемаго изъ дибромида двууксуснаго эфира было производимо еще при помощи ѣдкаго кали при различныхъ условіяхъ.

Для этихъ опытовъ снова изъ дибромида былъ приготовленъ двууксусный эфиръ нагрѣваніемъ съ уксусносеребряной солью. Такъ какъ полученный эфиръ содержалъ бромъ, то количество послѣдняго и было опредѣлено, чтобы можно было судить, на-

сколько совершенно протекаетъ реакція дибромида съ уксусно-серебряной солью.

0,33 гр. вещества дали 0,013 гр. AgBr.
Найдено Br 1,66%.

При новомъ приготовленіи двууксуснаго эфира, когда нагрѣваніе доходило до 180° въ теченіе 8 часовъ, полученъ былъ эфиръ, содержащій еще меньшее количество брома. При анализѣ его получено слѣдующее:

0,289 гр. вещества дали 0,001 гр. AgBr
откуда Br 0,15%.

Обмыливаніе полученныхъ эфировъ было произведено слѣдующими способами.

Часть была обмылена спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при нагрѣваніи на водяной банѣ. Перекристаллизовкой выдѣленныхъ кислотъ изъ спирта получено двѣ фракціи. Первая, промытая на фильтрѣ эфиромъ, плавилась при 127°—129° и застывала при 120°—115°, вторая плавилась при 96°—103°; перекристаллизовкой ея изъ эфира получено двѣ фракціи: 1) т. п. 103°—109° и 2) т. п. 97°—99°.

Другая часть была обработана въ чашкѣ крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали и при постоянномъ помѣшиваніи смѣсь была высушена. Затѣмъ растворена была въ водѣ и разложена HCl. Выдѣленныя кислоты при перекристаллизовкѣ изъ спирта дали двѣ фракціи. Первая изъ спирта, перекристаллизованная изъ эфира, дала: 1) съ т. п. 129°—132°, т. з. 123°—120° и 2) т. п. 127°—129°, т. з. 126°—125°. Вторая изъ спирта послѣ перекристаллизовки изъ эфира плавилась при 90°—101° и застывала при 85°—83°.

Наконецъ, въ третьемъ опытѣ обмыливаніе произведено было такъ же, какъ и во второмъ, только высушенная смѣсь нагрѣта была въ запаянной трубкѣ до 160° въ теченіе 7 часовъ. Выдѣленныя кислоты послѣ реакціи были перекристаллизованы изъ спирта. Выдѣлившаяся изъ спирта смѣсь кислотъ вторично была перекристаллизована изъ спирта, при чемъ получено: 1) т. п. 128°—130°, т. з. 122°—120° и 2) т. п. 93°—95°, т. з. 86°—84°. Изъ маточныхъ растворовъ получена еще диоксистеариновая кислота съ т. п. 94°—97°, т. з. 84°—81°.

Дибромидъ эруковой кислоты. Къ раствору эруковой кислоты, т. з. 34°, въ четыреххлористомъ углеродѣ прибавлялъ постепенно по каплямъ таковой же растворъ брома. Неисчезающее окрашиваніе наступило раньше, чѣмъ былъ прилитъ весь бромъ, взятый въ количествѣ, отвѣчающемъ теоретическому. Затѣмъ дибро-

мидъ былъ вылитъ въ чашку для испаренія CCl_4, при чемъ замѣчено было дымленіе, хотя и незначительное. Для анализа была взята часть дибромида и высушена при 100°.

0,3475 гр. вещества дали 0,217 гр. AgBr.

	Найдено.	Вычислено для $C_{22}H_{42}Br_2O_2$
Br	26,57%	32,09%

Результатъ анализа показываетъ, что полученный дибромидъ не чистъ, почему онъ и былъ очищенъ перекристаллизовкой изъ сухого эфира, при чемъ получено три фракціи и маточный остатокъ. Было произведено опредѣленіе брома во всѣхъ трехъ фракціяхъ, которое и дало слѣдующее:

1) 0,2315 гр. первой фракціи дали 0,0782 гр. AgBr.
2) 0,2595 » второй » » 0,1905 » »
3) 0,2634 » третьей » » 0,1876 » »

	Найдено.			Вычислено для $C_{22}H_{42}Br_2O_2$
Br	14,37%	31,24%	30,42%	32,09%

Изъ данныхъ анализа видно, что чистый дибромидъ заключается, главнымъ образомъ, во второй фракціи, которая и была самой большей. Температура плавленія ея была 40°—44°, а температура застыванія 14°—13°. Дибромидъ эруковой кислоты плавится при 42°—43°. Въ первой фракціи, плавящейся около 70°, выдѣлились предѣльныя кислоты—арахиновая по Филети и Понціо [1]), — составляющія постоянную примѣсь эруковой кислоты.

Для приготовленія двууксуснаго эфира диоксибегеновой кислоты взята было только вторая фракція дибромида. Для этого дибромидъ былъ расплавленъ и смѣшанъ съ равнымъ по вѣсу количествомъ уксусносеребряной соли; по застываніи смѣсь помѣщена въ трубку, куда была прибавлена кристаллическая уксусная кислота въ такомъ же количествѣ, сколько было дибромида, и нагрѣта до 160° въ теченіе восьми часовъ. По окончаніи нагрѣванія продуктъ реакціи былъ разложенъ водой; выдѣлившееся масло отфильтровано вмѣстѣ съ AgBr, промыто водой и извлечено эфиромъ. Оставшійся по отгонкѣ эфира двууксусный эфиръ представлялъ густое окрашенное въ бурый цвѣтъ масло. Проба съ окисью мѣди показала содержаніе незначительнаго количества брома, которое и было опредѣлено.

0,25 гр. вещества дали 0,003 AgBr.
Найдено брома 0,51%.

Съ этимъ эфиромъ были произведены слѣдующіе опыты. Омыливаніе было произведено ѣдкимъ баритомъ такъ, какъ уже не разъ

---

[1]) Fileti und Ponzio. Jour. f. prak. Ch. [2] 48. 32—8 (*1893*).

описывалось. Нагрѣваніе продолжалось 12 часовъ. Выдѣленныя кислоты послѣ двукратной перекристаллизовки изъ небольшого количества спирта и промывки на фильтрѣ эфиромъ плавились при 107°—112° и застывали при 99°—91°. Температура плавленія показываетъ, что здѣсь имѣемъ дѣло со смѣсью двухъ диоксибегеновыхъ кислотъ. Для раздѣленія ихъ, онѣ были перекристаллизованы изъ большого количества спирта, при чемъ получены двѣ фракціи: 1) т. п. 110°—116°, т. з. 104°—101° и 2) т. п. 98°—102°, т. з. 89°—87°. Первая фракція при вторичной перекристаллизовкѣ изъ большого количества спирта, въ свою очередь, дала двѣ фракціи: 1) т. п. 122°—125°, т. з. 114° — 112° и 2) т. п. 96°—100°, т. з. 90°—88°. Кромѣ того, изъ двухъ послѣднихъ маточныхъ растворовъ, соединенныхъ вмѣстѣ, выдѣлена фракція съ т. п. 96°—98°, т. з. 88°—87°. По температурамъ плавленія выдѣленныхъ фракцій видно, что получены обѣ диоксибегеновыя кислоты.

Анализъ ихъ далъ слѣдующее:

1) 0,1186 гр. фракціи съ т. п. 98°—102° дали 0,3066 гр. CO_2 и 0,1265 гр. H_2O.
2) 0,1649 » » » 122°—105° » 0,4276 » CO_2 и 0,1836 » H_2O.

	Найдено. 1	2	Вычислено для $C_{22}H_{44}O_4$
C	70,50%	70,71%	70,88%
H	11,95%	12,48%	11,93%

Затѣмъ обмыливаніе было произведено спиртовымъ KOH при нагрѣваніи на водяной банѣ. Выдѣленныя обычнымъ путемъ кислоты послѣ одной перекристаллизовки изъ небольшого количества спирта плавились при 98°—105°. Отсюда перекристаллизовкой изъ большаго количества спирта получено:

1) т. п. 119°—121°, т. з. 109°—106° и 2) т. п. 96°—98°, т. з. 86°—85°.

Фракція съ т. п. 95°—98° была анализирована.

0,131 гр. вещества дали 0,341 гр. CO_2 и 0,142 гр. H_2O.

	Найдено.	Вычислено для $C_{22}H_{44}O_4$
C	70,99%	70,88%
H	12,14%	11,93%

Наконецъ, было произведено еще обмыливаніе при нагрѣваніи. Для этого данный эфиръ обработанъ крѣпкимъ воднымъ растворомъ KOH, смѣсь высушена и нагрѣта въ трубкѣ до 160° въ теченіе 7 часовъ.

Выдѣленныя обычнымъ путемъ кислоты послѣ двухъ перекристаллизовокъ изъ небольшаго количества спирта плавились при

107°—110° и застывали при 102°—96°. Перекристаллизовкой изъ большого количества спирта получены двѣ фракціи: 1) т. п. 112°—115°, т. з. 106°—102° и 2) т. п. 97°—99°, т. з. 90°—89°. Первая фракція, въ свою очередь, разбита на 1) т. п. 124°—126°, т. з. 117°—114° и 2) т. п. 100°—103°, т. з. 89°—87,5°. Кромѣ того, изъ двухъ послѣднихъ маточныхъ растворовъ, соединенныхъ вмѣстѣ, выдѣлена фракція съ т. п. 97°—98°, т. з. 90°—89°.

Такимъ образомъ, видно, что изъ двууксуснаго эфира диоксибегеновой кислоты, полученнаго изъ дибромида эруковой, при обмыливаніи получаются всегда двѣ диоксибегеновыя кислоты.

Дибромидъ брассидиновой кислоты былъ приготовленъ такъ же, какъ и предыдущіе дибромиды. Къ раствору брассидиновой кислоты, т. з. 60°, въ четыреххлористомъ углеродѣ приливался по каплямъ таковой же растворъ брома до появленія неисчезающаго окрашиванія. По испареніи большей части растворителя на воздухѣ, остатки его были удалены нагрѣваніемъ на водяной банѣ. Полученный дибромидъ, не подвергавшійся очисткѣ перекристаллизовкой, плавился при 49°—52°. Брассидиновый дибромидъ плавится при 54°.

Опредѣленіе брома въ немъ дало слѣдующее:

0,274 гр. вещества дали 0,197 гр. AgBr

Найдено	Вычислено для $C_{22}H_{44}Br_2O_2$
Br 30,59%	32,09%

Такъ какъ, судя по даннымъ анализа, дибромидъ оказался достаточно чистымъ, то онъ прямо, безъ предварительной перекристаллизовки, былъ превращенъ въ двууксусный эфиръ диоксибегеновой кислоты, для чего онъ былъ расплавленъ и смѣшанъ съ равнымъ по вѣсу количествомъ уксусносеребряной соли. По застываніи смѣсь помѣщена была въ трубку, куда прибавлена была уксусная кислота въ количествѣ, равномъ по вѣсу съ дибромидомъ, и нагрѣта въ теченіе 8 часовъ до 160°. Послѣ нагрѣванія продуктъ реакціи разложенъ водой; выдѣлившійся въ видѣ масла эфиръ былъ отфильтрованъ вмѣстѣ съ AgBr и отдѣленъ отъ послѣдняго раствореніемъ въ эфирѣ. Проба съ окисью мѣди показала присутствіе брома, количество котораго и было опредѣлено.

0,286 гр. вещества дали 0,011 AgBr

Найдено Br 1,65%

Съ этимъ эфиромъ были произведены слѣдующіе опыты обмыливанія.

Сначала онъ былъ обмыленъ ѣдкимъ баритомъ такъ, какъ уже не разъ описывалось. Послѣ двухъ перекристаллизовокъ выдѣлен-

ныхъ послѣ реакціи кислотъ изъ небольшого количества спирта температура плавленія ихъ была 109°—115°, т. з. 100°—95°. Отсюда перекристаллизовкой изъ большого количества спирта выдѣлены фракціи: 1) т. п. 120°—122°, т. з. 113°—108°; 2) т. п. 97°—100°, т. з. 86°—84°; 3) т. п. 97°—100°, т. з. 85°—84° и 4) т. п. 97°—100°, т. з. 84°—82.

Изъ первой фракціи снова выкристаллизована для анализа фракція съ т. п. 128°—130°, т. з. 119°—117°, а изъ 2, 3 и 4 фракцій, соединенныхъ вмѣстѣ, для анализа выкристаллизована фракція съ т. п. 97,5°—99,5°, т. з. 88°—86°.

1) 0,1385 гр. фракціи съ т. п. 97,5°—99,5° дали 0,361 гр. CO_2 и 0,1505 гр. H_2O
2) 0,1385 » » » » » 128°—120° 0,36 гр. CO_2 и 0,15 гр. H_2O

	Найдено 1	Найдено 2	Вычислено для $C_{22}H_{44}O_4$
C	71,08%	70,88%	70,88%
H	12,18%	12,14%	11,93%

Второй опытъ обмыливанія былъ произведенъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при нагрѣваніи на водяной банѣ. При перекристаллизовкѣ выдѣленныхъ обычнымъ путемъ кислотъ изъ спирта получено двѣ фракціи: 1) т. п. 116°—120°, т. з. 99°—94° и 2) 98°—100°. При вторичной перекристаллизовкѣ обѣихъ этихъ фракцій температура плавленія и застыванія первой повысилась и была т. п. 124°—126°, т. з. 113°—108°, вторая же осталась безъ измѣненія, т. е. 98°—100°, т. з. 86°—84°.

Наконецъ, третій опытъ былъ произведенъ такъ. Эфиръ обработанъ крѣпкимъ воднымъ растворомъ KOH, смѣсь высушена и нагрѣта до 160° въ теченіе 7 часовъ въ запаянной трубкѣ. Выдѣленныя кислоты послѣ перекристаллизовки изъ небольшого количества спирта имѣли т. п. 108°—116°, т. з. 94°—86°. Перекристаллизовкой изъ большого количества спирта выдѣлены слѣдующія фракціи: 1) т. п. 112°—116°, т. з. 96°—90°; 2) т. п. 102°—106°, т. з. 87°—85°, и 3) т. п. 94°—96°, т. з. 84°—86°. Фракція съ т. п. 112°—116° въ свою очередь при перекристаллизовкѣ раздѣлилась на двѣ: 1) т. п. 111°—117°, т. з. 102°—98°, и 2) т. п. 94°—97° т. з. 85°—82°. Наконецъ, изъ фракціи съ т. п. 111°—117°, получено двѣ: 1) т. п. 127°—129°, т. з. 116°, и 2) т. п. 103°—107°, т. з. 91°—87°.

Отсюда слѣдуетъ выводъ, что и при обмыливаніи двууксуснаго эфира диоксибегеновой кислоты, полученнаго изъ дибромида брассидиновой, всегда получаются обѣ стереоизомерныя диоксибегеновыя кислоты.

Образованіе анормальныхъ продуктовъ при описанной реакціи обусловливается перегруппировкой, происходящей во время взаимодѣйствія дибромида съ уксуснокислой солью. Реакція присоединенія брома къ высшимъ непредѣльнымъ кислотамъ идетъ иначе, чѣмъ у кротоновыхъ и тиглиновой и ангеликовой кислотъ, гдѣ образуются обыкновенно два дибромида. Изъ работъ Гольта извѣстно, что при присоединеніи хлора или брома перегруппировки не происходитъ, такъ какъ при отнятіи галоида получаются тѣ же самыя кислоты, которыя и были взяты въ реакцію.

Изъ химической лабораторіи Казанскаго Университета.

166. Окисленіе непредѣльныхъ кислотъ реагентомъ Каро.

А. Альбицкаго.

Описанные въ предыдущей статьѣ опыты невольно привели къ заключенію, что при окисленіи (гидроксилированіи) непредѣльныхъ стереоизомерныхъ кислотъ можно будетъ получить диоксикислоты относящіяся къ другому стереоизомерному ряду, чѣмъ тѣ, которыя получаются при окисленіи хамелеономъ въ щелочной средѣ, если только реакцію окисленія вести въ средѣ кислой. Опытъ подтвердилъ ожиданіе.

Трудно было подыскать такой кислый окислитель, который бы не дѣйствовалъ очень энергично, съ разрушеніемъ частицы.

Для первыхъ опытовъ окисленія, произведенныхъ съ олеиновой кислотой, примѣнена была іодноватая кислота. Ею Брезинскій [1]) окислялъ, по предложенію М. Д. Львова, амиленъ изъ іодистаго третичнаго амила, и изобутиленъ. Имъ было получено изъ амилена кромѣ третичнаго амиловаго спирта амиленгликолъ, а изъ изобутилена—изобутиленгликолъ и триметилкарбинолъ. Но эти опыты не увѣнчались успѣхомъ, почему и былъ примѣненъ новый, только еще входящій въ химическую практику, окислитель—такъ называемый реагентъ Каро [2]).

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 21, 345 (*1889*).

[2]) Объ этомъ реагентѣ статьи Байера и Виллигера въ Berl. Ber., въ особенности 32, 3625, и 34, 853.

Реакціи окисленія, производимыя этимъ окислителемъ, весьма разнообразны; между прочимъ онъ можетъ дѣйствовать на соединенія, заключающія въ своемъ строеніи двойную связь, подобно слабому раствору марганцовокаліевой соли, т. е. гидратируя. Такъ, Байеръ [1]), окисляя имъ терпинеолъ, получилъ триоксигексагидроцимолъ, тождественный съ полученнымъ Валлахомъ при окисленіи терпинеола хамелеономъ.

Для первоначальныхъ опытовъ окисленія, чтобы легче было разобраться въ продуктахъ реакціи, былъ взялъ матеріалъ, наиболѣе доступный въ чистомъ видѣ, именно элаидиновая кислота. Кромѣ того, при выборѣ остановился на ней потому, что диоксистеариновую кислоту съ т. п. 136,5°, образованіе которой ожидалось, легче всего доказать въ продуктахъ реакціи. Послѣ нѣсколькихъ неудачныхъ опытовъ остановился на слѣдующемъ способѣ окисленія.

Окисленіе элаидиновой кислоты. Для окисленія была взята кислота съ т. з. 45°. Количество ея и окислителя было разсчитано по даннымъ Байера и Филлигера для окисленія терпинеола; т. е. взято было 18 гр. элаидиновой кислоты, 22 гр. $(NH_4)_2S_2O_8$ и 20 гр. крѣпкой H_2SO_4. Реакція окисленія ведена была такъ, какъ ведется реакція сѣрной кислоты на олеиновую для полученія оксистеариновой кислоты. Элаидиновая кислота расплавлена была въ чашкѣ, и когда начала застывать, то къ ней понемногу прибавлялась смѣсь растертой въ мелкій порошокъ аммоніевой соли надсѣрной кислоты съ сѣрной, при постоянномъ помѣшиваніи термометромъ. При прибавленіи окислителя температура смѣси повышалась; застывшая на стѣнкахъ чашки кислота плавилась, и поэтому иногда, чтобы избѣжать большого разогрѣванія, приходилось ставить чашку въ воду со льдомъ. Слѣдующая порція окислителя прибавлялась только тогда, когда температура понижалась до первоначальной. По прибавленіи нѣкотораго количества окислителя кислота болѣе не застывала, а смѣсь стала настолько густою, что ее трудно было помѣшивать термометромъ. Температура смѣси во время реакціи колебалась отъ 40° до 55°. Продуктъ реакціи, окрашенный въ свѣтлобурый цвѣтъ, оставленъ былъ до другого дня въ холодномъ мѣстѣ, затѣмъ былъ вылитъ въ воду, въ которой при помѣшиваніи весь растворился, — появилась только незначительная бѣлая муть. При кипяченіи воднаго раствора мало-по-малу стало появляться масло, застывшее въ тѣстообразную массу. Въ виду возможности образо-

[1]) A. Baeyer. Berl. Ber. 32. 3633 [*1899*].

ванія ангидридныхъ веществъ при кипяченіи съ сѣрной кислотой, продуктъ реакціи былъ обмыленъ крѣпкимъ растворомъ КОН при постоянномъ помѣшиваніи и нагрѣваніи на песчаной банѣ до полнаго высушиванія. Затѣмъ все было растворено въ водѣ и разложено соляной кислотой. Выдѣлившіяся кислоты были отфильтрованы, отжаты и перекристаллизованы изъ спирта, при чемъ получено 5 гр. первой фракціи, имѣвшей послѣ промывки на фильтрѣ эфиромъ т. п. 127°—129° и т. з. 119°—114°; изъ маточнаго раствора болѣе уже не выдѣлялось кристалловъ. Послѣ перекристаллизовки изъ эфира полученный продуктъ плавился при 129°—132° и застывалъ при 125°—123°.

Анализъ его далъ слѣдующее:

1. 0,137 гр. вещества дали 0,34 гр. CO_2 и 0,141 гр. H_2O.
2. 0,134 » » » 0,322 » » 0,1395 » »

	Найдено.		Вычислено для $C_{13}H_{36}O_4$.
	1	2	
C	67,68%	67,58%	68,27%
H	11,53%	11,68%	11,49%.

Изъ данныхъ анализа видно, что изслѣдуемое вещество по своему составу есть ничто иное, какъ диоксистеариновая кислота. Нѣсколько меньшее содержаніе углерода можно объяснить примѣсью какихъ-либо веществъ, содержащихъ, можетъ быть, сѣрную кислоту. Въ виду этого, изслѣдуемое вещество снова было подвергнуто обмыливанію ѣдкимъ кали и выдѣленная кислота очищена перекристаллизовкой изъ спирта и эфира. Для новаго анализа была взята фракція съ т. п. 130°—132° и т. з. 124°—121°, при чемъ получено слѣдующее:

0,1335 гр. вещества дали 0,334 гр. CO_2 и 0,141 гр. H_2O.

	Найдено.	Вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$
C	68,23%	68,27%
H	11,83%	11,49%.

Результаты анализа теперь ясно указываютъ, что полученное вещество есть диоксистеариновая кислота. По всѣмъ своимъ внѣшнимъ признакамъ она тождественна съ диоксистеариновой кислотой, получаемой окисленіемъ олеиновой кислоты, только температура ея нѣсколько ниже, чѣмъ дается для послѣдней. Но дѣло въ томъ, что и получаемая при окисленіи олеиновой, диоксистеариновая кислота обыкновенно плавится при 132°—134°; чтобы получить температуру плавленія 136,5°, нужно диоксистеариновую кислоту подвергнуть очень и очень тщательной очисткѣ.

Чтобы не было сомнѣнія въ тождествѣ полученной диоксистеариновой кислоты съ уже извѣстной, было сдѣлано опредѣленіе ея растворимости въ спиртѣ. Для этого анализированная кислота была растворена въ тепломъ спиртѣ Кальбаума 99,5° по Траллесу, растворъ профильтрованъ и оставленъ стоять до другого дня въ колбѣ, заткнутой пробкой. На другой день, прежде чѣмъ отфильтровывать отъ выкристаллизовавшейся части вещества растворъ для опредѣленія растворимости, колбочка по крайней мѣрѣ въ теченіе полутора часа нѣсколько разъ взбалтывалась; температура все это время не мѣнялась. При опредѣленіи растворимости получено слѣдующее.

9,42 гр. раствора въ 99,5° по Траллесу спиртѣ при 18° оставили послѣ испаренія спирта и высушиванія въ эксикаторѣ до постояннаго вѣса 0,06 гр., слѣдовательно, 100 частей спирта при 18° растворяютъ 0,63 части диоксистеариновой кислоты.

Полученная величина 0,63 близко подходитъ къ 0,59—растворимости въ спиртѣ такой же крѣпости при 19°, найденной Спиридоновымъ для диоксистеариновой кислоты, полученной окисленіемъ хамелеономъ олеиновой кислоты [1]).

При дальнѣйшихъ опытахъ оказалось, что обмыливаніе ѣдкимъ кали не безусловно необходимо, такъ какъ одна вода при обыкновенной температурѣ или при кипяченіи дѣйствуетъ на тотъ, растворимый въ водѣ, первоначальный продуктъ дѣйствія реагента Каро на элаидиновую кислоту, давая диоксистеариновую кислоту. Обмыливаніе ѣдкимъ кали увеличиваетъ только выходъ диоксикислоты.

Былъ поставленъ слѣдующій опытъ.

Количество реагирующихъ веществъ и условія реакціи были тѣ же, что и въ первомъ опытѣ, съ тѣмъ только различіемъ, что разложеніе водой было произведено не на другой день, а черезъ два часа. Сначала было прибавлено немного воды со льдомъ для извлеченія сѣрной кислоты и ея солей; продуктъ реакціи выдѣлился въ видѣ полужидкой массы, почти нерастворимой въ водѣ; когда же первыя промывныя воды, содержащія сѣрную кислоту и ея соли, были отфильтрованы, то онъ, послѣ недолгаго сравнительно перемѣшиванія съ водой, довольно легко нацѣло растворился въ ней; осталось только небольшое количество бѣлаго вещества, отъ котораго растворъ и былъ отфильтрованъ.

Осадокъ, снятый съ фильтра, оказался ничѣмъ инымъ, какъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 19 647.

диоксистеариновой кислотой. Онъ послѣ перекристаллизовки изъ спирта и промывки на фильтрѣ эфиромъ плавился при 128°—130° и застывалъ при 124°—121°.

Растворъ былъ прокипяченъ, при чемъ выдѣлилось масло, застывшее при охлажденіи. Изъ него при перекристаллизовкѣ изъ спирта, а затѣмъ изъ эфира, къ которому прибавлено было немного спирта, получена опять диоксистеариновая кислота съ т. п. 127°—130°, т. з. 123°—119°.

Для того, чтобы опредѣлить выходъ диоксистеариновой кислоты, былъ произведенъ еще опытъ окисленія такого же (18 гр.) количества элаидиновой кислоты, при чемъ всѣ операціи были произведены по возможности тщательно. Растворъ промежуточнаго продукта, полученный послѣ отмыванія сѣрной кислоты, подвергнутъ былъ продолжительному кипяченію, до полнаго разложенія. Выдѣлившееся при кипяченіи масло застыло въ твердую восковидную массу. Она была обмылена КОН. Послѣ перекристаллизовки изъ спирта выдѣленныхъ кислотъ получено было 8 гр. вещества, которое, послѣ промывки на фильтрѣ эфиромъ, имѣло т. п. 127°—129°, т. з. 120—118°.

При послѣдующихъ опытахъ окисленія какъ элаидиновой кислоты, такъ и другихъ, продуктъ дѣйствія реагента Каро разлагался водою большею частью не на другой день, а часа черезъ два. Точно также, когда этимъ путемъ приготовлялась какая-нибудь диоксикислота, продуктъ реакціи послѣ отмывки сѣрной кислоты не растворялся въ водѣ, а прямо обмыливался ѣдкимъ кали.

Окисленіе олеиновой кислоты. Для опытовъ была взята кислота, полученная изъ миндальнаго масла и очищенная раствореніемъ въ эфирѣ свинцовой соли. Количества реагирующихъ веществъ были: 18 гр. олеиновой кислоты, 22 гр. $(NH_4)_2S_2O_8$ и 20 гр. H_2SO_4.

Взятая для окисленія олеиновая кислота охлаждалась до начала кристаллизаціи; реагентъ Каро также охлаждался водою со льдомъ. Окисленіе ведено было такъ же, какъ и окисленіе элаидиновой кислоты. Температура во время реакціи колебалась отъ 10° до 25°. Разложеніе водою со льдомъ было произведено черезъ часъ послѣ окисленія.

Выдѣлившееся масло было отдѣлено фильтрованіемъ отъ воды, содержащей сѣрную кислоту и ея соли, и затѣмъ обработано новымъ количествомъ воды, въ которой все растворилось, кромѣ ничтожнаго бѣлаго осадка, появившагося при раствореніи. Послѣ

продолжительнаго кипяченія отфильтрованнаго раствора, окрашеннаго въ темно-буро-зеленый цвѣтъ, когда уже испарилось много воды, выдѣлилось темнобурое масло, застывшее при охлажденіи. По твердости оно напоминало коровье масло. Послѣ перекристаллизовки изъ спирта получена только одна фракція желтоватаго цвѣта, почему она была вновь перекристаллизована изъ спирта, при чемъ получено было 2 гр. Послѣ перекристализовки изъ эфира полученнаго вещества, температура плавленія его была 95° — 98° и т. з. 85°—83°; отсюда для анализа вторичной перекристаллизовкой изъ эфира добыта была фракція съ т. п. 95°—98,5°, т. з. 86°—84°, вѣсомъ 1 граммъ.

Анализъ ея далъ слѣдующее:

0,121 гр. вещества дали 0,3035 гр. CO_2 и 0,126 гр. H_2O.

	Найдено.	Вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$.
C	68,40%	68,27%
H	11,67%	11,49%

Изъ данныхъ анализа видно, что полученное вещество по составу есть диоксистеариновая кислота и, судя по температурѣ плавленія, именно та, которая при окисленіи марганцовокаліевою солью получается изъ элаидиновой кислоты.

Для доказательства тождества этой, полученной новымъ путемъ, диоксистеариновой кислоты было сдѣлано опредѣленіе ея растворимости въ спиртѣ, которое, какъ и послѣдующія, было сдѣлано такъ же, какъ уже описано выше. Одновременно же было произведено и опредѣленіе растворимости диоксистеариновой кислоты, получаемой окисленіемъ элаидиновой кислоты хамелеономъ, такъ какъ раньше этого опредѣленія не было сдѣлано. Для этого я воспользовался образчикомъ кислоты съ т. п. 96°—98° и т. з. 87°—86°, хранящимся въ коллекціи препаратовъ органической лабораторіи Казанскаго университета.

1) 3,357 гр. раствора диоксистеариновой кислоты т. п. 96°—98° т. з. 87°—86°, полученной изъ элаидиновой, въ спиртѣ 99,5° по Траллесу, насыщеннаго при 15°, дали высушеннаго до постояннаго вѣса въ эксикаторѣ остатка 0,118 гр. Отсюда вычислено, что 100 частей спирта растворяютъ 3,64 части кислоты.

2) 4,435 гр. раствора диоксистеариновой кислоты т. п. 96°—98,5°, т. з. 86°—85°, полученной изъ олеиновой, совершенно такого же и при тѣхъ же условіяхъ, дали 0,188 гр. Слѣдовательно, въ 100 частяхъ растворяется 4,42 части.

Разность между этими двумя опредѣленіями довольно замѣтна

но, судя по всему, а также по аналогіи съ диоксибегеновыми кислотами, слѣдуетъ признать обѣ диоксистеариновыя кислоты тождественными, такъ какъ разность все-таки незначительна, между тѣмъ, какъ напр. для трехъ оксистеариновыхъ кислотъ различнаго строенія растворимость сильно измѣняется [1]). Нѣсколько большую растворимость диоксистеариновой кислоты изъ олеиновой слѣдуетъ приписать меньшей чистотѣ ея; дѣйствительно выходъ кристаллическихъ веществъ въ этомъ случаѣ очень малъ и трудно ихъ очистить.

Незначительный выходъ диоксистеариновой кислоты, полученный въ только что описанномъ опытѣ окисленія олеиновой кислоты, можно было объяснить вреднымъ вліяніемъ продолжительнаго кипяченія съ несполна отмытой сѣрной кислотой.

Поэтому снова былъ поставленъ опытъ окисленія такого же количества олеиновой кислоты при совершенно тѣхъ же условіяхъ, съ тѣмъ только различіемъ, что выдѣлившееся, послѣ разложенія водою, масло не растворялось въ водѣ, а прямо было обмылено КОН. Послѣ нѣсколькихъ перекристаллизовокъ выдѣленныхъ кислотъ сначала изъ спирта, а затѣмъ изъ эфира получено около 1,5 гр. диоксистеариновой кислоты съ т. пл. 95°—97° и т. з. 86°—85°.

Слѣдовательно, выходъ диоксикислоты увеличился въ полтора раза, но все-таки остался незначительнымъ.

Окисленіе эруковой кислоты. Количества взятой въ реакцію эруковой кислоты, т. з. 34°, и окислителя были взяты по тому же разсчету, какъ и при окисленіи элаидиновой кислоты.

Взято было 22 гр. $C_{22}H_{42}O_2$, 22 гр. $(NH_4)_2S_2O_8$ и 20 гр. H_2SO_4. Реакція окисленія была ведена такъ же, какъ описано выше, т. е. къ начавшей закристаллизовываться эруковой кислотѣ понемногу прибавлялся реагентъ Каро при постоянномъ помѣшиваніи. Температура во время реакціи колебалась отъ 34° до 42°. Разложеніе водой было произведено на другой день, первыя промывныя воды были отфильтрованы, а выдѣлившееся масло было прямо прокипячено съ водой, не дожидаясь его растворенія. Застывшій по охлажденіи продуктъ реакціи былъ обмыленъ КОН. Послѣ двукратной перекристаллизовки выдѣленныхъ кислотъ получено было 11 гр. вещества съ т. п. 95°—100°, т. з. 93°—84°. Отсюда дважды повторенной перекристаллизовкой изъ спирта, при чемъ выдѣлившіеся кристаллы по нѣсколько разъ промывались на фильтрѣ эфи-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **18**, 333 и 341. **32**, 155 и Berl. Ber., **24**, 2390.

ромъ, выдѣлена для анализа фракція вѣсомъ 6 гр. съ т. п. 98°—100°, т. з. 92°—91°.

Анализъ ея далъ слѣдующее.

0,1275 гр. вещества 0,332 гр. CO_2 и 0,14 гр. H_2O.

	Найдено.	Вычислено для $C_{22}H_{44}O_4$.
C	71,02%	70,88%
H	12,31%	11,93%

Результаты анализа показываютъ что полученное вещество есть диоксибегеновая кислота, и, судя по температурѣ плавленія, та, которая получается изъ брассидиновой кислоты окисленіемъ марганцовокаліевою солью.

Для доказательства ихъ тождества было сдѣлано опредѣленіе растворимости въ спиртѣ диоксибегеновыхъ кислотъ, полученныхъ обоими путями, такъ какъ для получаемой старымъ способомъ этого опредѣленія не было сдѣлано раньше. Для этого опредѣленія я воспользовался образчикомъ кислоты изъ коллекціи препаратовъ лабораторіи.

1) 8,61 гр. насыщеннаго при 17° спиртоваго, 99,5° по Траллесу, раствора диоксибегеновой кислоты т. п. 99°—101°, т. з. 92°—89° изъ брассидиновой оставили по испареніи спирта и сушеніи до постояннаго вѣса въ эксикаторѣ 0,0745 гр. остатка. Слѣдовательно, въ 100 частяхъ спирта растворяется 0,86 частей кислоты.

2) 10,151 гр. такого же и насыщеннаго при той же температурѣ раствора диоксибегеновой кислоты съ т. п. 98°—100°, т. з. 92°—91° изъ эруковой оставили сухого остатка 0,09 гр. Слѣдовательно, въ 100 частяхъ спирта при 17° растворяется 0,89 частей кислоты.

Какъ видно при опредѣленіи растворимости получены величины достаточно близкія, что еще разъ указываетъ на тождество диоксибегеновыхъ кислотъ, получаемыхъ тѣмъ или другимъ путемъ.

Окисленіе брассидиновой кислоты. Опытъ окисленія брассидиновой кислоты, т. з. 60°, былъ произведенъ съ тѣми же количествами и совершенно такъ же, какъ и окисленіе эруковой, т. е. было взято 22 гр. $C_{22}H_{42}O_2$, 22 гр. $(NH_4)_2S_2O_8$ и 20 гр. H_2SO_4. Реакція окисленія была начата при 63°. Такъ какъ при началѣ реакціи большая часть брассидиновой кислоты застывала на стѣнкахъ чашки, то ее приходилось соскабливать шпателемъ; скоро впрочемъ застываніе прекратилось; температура во время реакціи колебалась отъ 57° до 70°. На другой день продуктъ реакціи былъ

разложенъ водой и эта промывная вода отфильтрована. Такъ какъ растворенiе полученнаго продукта реакцiи во вновь прибавленной водѣ шло очень медленно, то прямо все было прокипячено. Затѣмъ обмылено КОН и разложено HCl. Выдѣленная кислота послѣ двухъ перекристаллизовокъ изъ спирта вѣсила 12 гр. и имѣла т. п. 126°—127,5°, т. з. 119°—114°. Отсюда для анализа двумя перекристаллизовками изъ спирта, при чемъ каждый разъ выкристаллизовавшаяся кислота по нѣскольку разъ промывалась на фильтрѣ эфиромъ, выдѣлена фракцiя съ т. п. 131°—133°, т. з. 123°—121° вѣсомъ 7 граммовъ.

При анализѣ ея получено слѣдующее:

0,1295 гр. вещества дали 0,335 гр. CO_2 и 0,1395 гр. H_2O

Найдено	Вычислено для $C_{22}H_{44}O_4$
C 70,55%	70,88%
H 12,07%	11,93%

На основанiи результатовъ анализа и температуры плавленiя слѣдуетъ, что полученное вещество есть диоксибегеновая кислота, получаемая при окисленiи эруковой кислоты хамелеономъ.

Было сдѣлано опредѣленiе растворимости въ спиртѣ какъ этой, анализированной, диоксибегеновой кислоты, такъ и получаемой изъ эруковой, образецъ которой былъ взятъ также изъ коллекцiи препаратовъ лабораторiй.

1) 17,7825 гр. насыщеннаго при 18° спиртоваго, 99,5° по Траллесу, раствора диоксибегеновой кислоты, т. п. 130°—131°, т. з. 121°—118°, изъ эруковой по испаренiи спирта и высушиванiи до постояннаго вѣса въ эксикаторѣ дали сухаго остатка 0,0245 гр. Слѣдовательно, въ 100 част. спирта растворяется 0,13 част. кислоты.

2) 21,565 гр. совершенно такого же раствора диоксибегеновой кислоты, т. п. 131°—133°, т. з. 123°—121°, изъ брассидиновой, при тѣхъ же условiяхъ, дали остатка 0,024 грамма. Отсюда, 100 част. спирта растворяютъ 0,11 частей кислоты.

Изъ всего вышеизложеннаго видно, что при окисленiи реагентомъ Каро въ средѣ кислой получаются результаты, обратные тѣмъ, которые даетъ окисленiе марганцовокалiевой солью въ средѣ щелочной.

Приводимъ кстати и результаты сравненiя выходовъ диоксикислотъ, получаемыхъ тѣмъ или другимъ путемъ.

При окисленiи олеиновой кислоты посредствомъ $KMnO_4$ выходъ высокоплавящейся диоксистеариновой кислоты равняется прибли-

зительно 64% теоретическаго количества [1]), между тѣмъ какъ ея же, при окисленіи реагентомъ Каро элаидиновой кислоты, получается около 40%.

Относительно выхода легкоплавящейся диоксистеариновой кислоты нѣтъ указаній въ литературѣ; а при окисленіи реагентомъ Каро олеиновой кислоты ея получается около 7,5%.

Количества же получаемыхъ дѣйствіемъ реагента Каро диоксибегеновыхъ кислотъ значительно больше, чѣмъ при дѣйствіи $KMnO_4$. Такъ, высокоплавящуюся диоксибегеновую кислоту съ т. п. 127° изъ эруковой Урванцовъ [2]) получилъ въ количествѣ 27% теоретическаго, между тѣмъ какъ ея изъ брассидиновой, съ такою же степенью чистоты, получено около 50%. Жуковскій [3]), окисляя брассидиновую кислоту, получилъ около 20% теоретическаго количества низкоплавящейся диоксибегеновой, при окисленіи же реагентомъ Каро эруковой кислоты получено около 46%.

Послѣ того, какъ установлена была способность реагента Каро давать диоксикислоты, интересно было ближе изслѣдовать эту реакцію, ознакомиться съ промежуточнымъ продуктомъ, дающимъ въ концѣ концовъ диоксикислоту. Но къ сожалѣнію, не смотря на многочисленные опыты, поставленные съ этою цѣлью при различныхъ условіяхъ, не удалось достигнуть строго опредѣленныхъ результатовъ, такъ какъ изслѣдуемое вещество оказалось непрочнымъ, легко измѣняющимся, вслѣдствіе чего нельзя было получить его однороднымъ, чтобы имѣть возможность опредѣлить составъ.

Вслѣдствіе этого, на выводы, которые будутъ сдѣланы изъ ниже приводимыхъ опытовъ, слѣдуетъ смотрѣть только, какъ на наиболѣе вѣроятные.

Почти всѣ опыты были произведены съ элаидиновой кислотой.

Такъ какъ ближайшею цѣлью было опредѣленіе состава промежуточнаго, растворимаго въ водѣ продукта дѣйствія реагента Каро на элаидиновую кислоту, то для этого было произведено обычнымъ путемъ окисленіе, полученный продуктъ сначала промытъ водою, а затѣмъ растворенъ въ ней. Прозрачный отфильтрованный растворъ былъ извлеченъ эфиромъ. Такъ какъ этотъ промежуточный продуктъ мало-по-малу реагируетъ съ водою, при раствореніи его

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 17, 420.
[2]) Ж. Р. Х. О. 21, 14.
[3]) Тамъ же, 24, 501.

выдѣляется немного диоксистеариновой кислоты, то эфирный растворъ его былъ высушенъ одинъ разъ прокаленной сѣрнонатріевой солью, другой разъ сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ.

Оказалось, однако, что такой способъ сушенія примѣнять нельзя, такъ какъ остатокъ по отгонкѣ эфира въ обоихъ случаяхъ оказался содержащимъ минеральныя примѣси. Поэтому при слѣдующихъ опытахъ пришлось изслѣдуемый продуктъ, извлеченный эфиромъ, и содержавшій по отгонкѣ послѣдняго небольшія количества воды, освобождать отъ нея раствореніемъ въ сухомъ эфирѣ, фильтрованіемъ и высушиваніемъ въ эксикаторѣ въ разрѣженномъ пространствѣ.

Опытъ I. Снова было произведено окисленіе элаидиновой кислоты и приготовленъ водный растворъ продукта реакціи. Прозрачный растворъ, при стояніи до другого дня, выдѣлилъ бѣлый осадокъ, который былъ отфильтрованъ, а фильтратъ извлеченъ эфиромъ.

При перекристаллизовкѣ изъ спирта осадка получено вещество, плавящееся послѣ промывки на фильтрѣ эфиромъ при 126°—130° и застывающее при 121°—116°, стало быть это диоксистеариновая кислота. Маточный остатокъ болѣе не закристаллизовывался; не застывалъ онъ и послѣ кипяченія съ водою; но послѣ того, какъ былъ прокипяченъ со слабымъ растворомъ КОН, далъ диоксистеариновую кислоту, которая послѣ перекристаллизовки изъ спирта плавилась при 122°—123°.

Фильтратъ, какъ уже было сказано, извлеченъ былъ эфиромъ. По отгонкѣ его осталось маслянистое вещество съ небольшимъ количествомъ кристалловъ. Послѣ трехсуточнаго сушенія въ эксикаторѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, кристаллы, количество которыхъ увеличилось, были отфильтрованы. Фильтратъ, прозрачное, густое, слегка желтоватое масло, при дальнѣйшемъ сохраненіи въ эксикаторѣ началъ мало-по-малу снова давать кристаллы, отъ которыхъ былъ отдѣленъ раствореніемъ въ сухомъ эфирѣ. Эфиръ испаренъ въ эксикаторѣ, оставшееся масло при сохраненіи закристаллизовалось почти нацѣло, пожелтѣло, а сверху стало почти красно-бурымъ. Для окончательнаго высушиванія, кристаллическая масса была размазана на глиняной пластинкѣ, затѣмъ промыта была нѣсколько разъ эфиромъ, въ которомъ кристаллы не растворяются. Полученное кристаллическое вещество плавилось при 119°—124° съ разложеніемъ. Послѣ получасового нагрѣванія въ воздушной банѣ при 135°—140° оно, расплавившись, болѣе уже

не застывало и сдѣлалось легко растворимымъ въ эфирѣ. Послѣ обмыливанія ѣдкимъ кали это, нагрѣтое до 135°—140°, вещество дало диоксистеариновую кислоту, плавящуюся послѣ одной перекристаллизовки изъ спирта при 124°—126° и застывающую при 119°—115°.

Въ промывномъ эфирѣ, послѣ его отгонки, оказалось небольшое количество полукристаллическаго вещества, которое послѣ обмыливанія КОН дало диоксистеариновую кислоту, которая послѣ одной перекристаллизовки изъ спирта имѣла т. п. 124°—126° и т. з. 120°—117°.

Какъ видно изъ вышеизложеннаго, на основаніи этого опыта можно сдѣлать только то заключеніе, что искомый промежуточный продуктъ — вещество непрочное, даже при этихъ условіяхъ разлагается съ образованіемъ болѣе или менѣе чистой диоксистеариновой кислоты. Дѣлать же опредѣленіе углерода, водорода и сѣры казалось излишнимъ, такъ какъ не было гарантіи въ однородности вещества.

Опытъ II. Былъ сдѣланъ еще опытъ выдѣленія изслѣдуемаго продукта изъ продуктовъ реакціи безъ предварительнаго растворенія въ водѣ. Было произведено снова окисленіе элаидиновой кислоты и затѣмъ продуктъ реакціи черезъ два часа обработанъ сухимъ, перегнаннымъ надъ натріемъ, эфиромъ. Въ немъ органическое вещество легко все растворилось, что видно изъ того, что оставшіяся на фильтрѣ соли нацѣло растворились въ небольшомъ количествѣ воды, при чемъ выдѣлилось ничтожное количество вещества съ т. п. 119°—120°.

При стояніи эфирнаго раствора до другого дня, выдѣлился довольно значительный бѣлый осадокъ. Этотъ осадокъ былъ отфильтрованъ, растертъ въ порошокъ и для очищенія въ теченіе нѣсколькихъ дней настаивался при частомъ взбалтываніи съ сухимъ эфиромъ; затѣмъ былъ отфильтрованъ и промытъ эфиромъ. При опредѣленіи температуры плавленія оказалось, что онъ плавится при 128°—131°, но при этомъ разлагается.

Анализъ его далъ слѣдующее:

1) 0,125 гр. вещества дали 0,3125 гр. CO_2 и 0,13 гр. H_2O
2) 0,134 — 0,334 — 0,1405

	Найдено 1	Найдено 2	Вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$
C	68,18%	67,95%	68,27%
H	11,65%	11,73%	11,49%

Для того, чтобы опредѣлить, какое измѣненіе въ составѣ претерпѣваетъ при нагрѣваніи изслѣдуемое вещество, взято было небольшое количество его и нагрѣто въ теченіе получаса въ воздушной банѣ до 140°.

Расплавившись при этой температурѣ, при охлажденіи оно болѣе уже не застывало и стало легко растворимымъ въ эфирѣ. Эфирный растворъ былъ отфильтрованъ; по испареніи эфира и сушеніи въ эксикаторѣ оно было анализировано.

0,16 гр. вещества дали 0,4225 гр. CO_2 и 0,164 гр. H_2O

	Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{34}O_3$
C	72,01%	72,40%
H	11,49%	11,51%

Изъ вышеприведенныхъ анализовъ видно, что это вещество, выдѣлившееся изъ эфирнаго раствора, представляетъ до нагрѣванія не совсѣмъ чистую диоксистеариновую кислоту, а послѣ нагрѣванія какой-то ангидридъ ея. Образованіе послѣдняго можно объяснить тѣмъ, что изъ эфирнаго раствора, кромѣ диоксистеариновой кислоты, выдѣляется ничтожное количество промежуточнаго продукта, представляющаго соединеніе элаидиновой кислоты и кислоты Каро, который не удается отмыть эфиромъ. При нагрѣваніи же, благодаря его присутствію, и происходитъ выдѣленіе частицы воды.

Что это дѣйствительно вѣрно, можно видѣть изъ того, что другая часть анализированнаго, но не нагрѣтаго еще вещества, прокипяченная съ водою, имѣла уже мало измѣняющуюся температуру плавленія. Съ однимъ и тѣмъ же образцомъ было сдѣлано нѣсколько опредѣленій температуры плавленія и застыванія: получены слѣдующія цифры: 1) т. п. 125°—126°, т. з. 115°—110°; 2) т. п. 122°—125°, т. з. 111°—110°, и 3) т. п. 117°—121°.

Да и вообще всегда, когда получалось вещество, измѣняющееся при опредѣленіи температуры плавленія, стоило только очистить его перекристаллизовкой изъ спирта, какъ оно уже пріобрѣтало постоянную температуру плавленія.

По отгонкѣ эфира изъ фильтрата отъ вышеупомянутаго осадка осталось масло, бурѣющее при сохраненіи въ эксикаторѣ. При обмыливаніи его KOH получена диоксистеариновая кислота. Съ этимъ масломъ былъ сдѣланъ слѣдующій опытъ. Часть его тотчасъ по отгонкѣ эфира была взболтана съ водой, при чемъ все растворилось. Изъ раствора при стояніи началъ выдѣляться мало-по-малу осадокъ. При опредѣленіи его температуры плавленія оказалось, что онъ плавится при 111°—114° съ разложеніемъ. При кипяче-

ніи воднаго раствора выдѣлилось желтоватое масло, давшее послѣ обмыливанія КОН диоксистеариновую кислоту съ т. п. 123°—125° и т. з. 120°—117°. Оставшаяся же часть черезъ нѣкоторое время сильно побурѣла и сдѣлалась нерастворимой въ водѣ.

Опытъ III. Такъ какъ можно было думать, что замѣченное сильное измѣненіе зависитъ отъ дѣйствія механически увлеченной сѣрной кислоты или кислоты Каро, то для полученія изслѣдуемаго продукта свободнымъ отъ несвязанныхъ съ нимъ химически кислотъ, былъ поставленъ слѣдующій опытъ. Былъ приготовленъ обычнымъ путемъ растворъ промежуточнаго продукта и затѣмъ нейтрализованъ до щелочной реакціи поташемъ въ томъ разсчетѣ, что, можетъ быть, въ сильно разведенномъ водномъ растворѣ нейтрализуются только минеральныя кислоты, а органическія, если не совсѣмъ, то, по крайней мѣрѣ, большею частью, останутся свободными. Нейтрализованный растворъ былъ извлеченъ эфиромъ, причемъ получилось немного вещества, напоминающаго по виду вазелинъ. Оно послѣ долгаго сушенія въ эксикаторѣ не измѣнилось, осталось легко растворимымъ въ эфирѣ.

Былъ произведенъ анализъ его.

1) 0,151 гр. вещества дали 0,3995 гр. CO_2 и 0,156 гр. H_2O.
2) 0,135 » » другого приготовленія дали 0,3585 гр. CO_2 и 0,1415 гр. H_2O.

	Найдено.		Вычислено для
	1	2	$C_{18}H_{34}O_3$
C	72,15%	72,42%	72,40%
H	11,58%	11,73%	11,51%

Второе вещество было испытано на содержаніе сѣры по Каріусу, но ея не оказалось.

Изъ данныхъ анализа видно, что полученное вещество, по составу, отвѣчаетъ диоксистеариновой кислотѣ безъ частицы воды. Образованіе его можно объяснить дѣйствіемъ поташа, по уравненію:

$$C_{18}H_{34}O_2H_2SO_5 + K_2CO_3 = C_{18}H_{34}O_3 + K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Чтобы опредѣлить его натуру, было испытано содержаніе его къ водѣ. Для этого остатокъ отъ анализа былъ нагрѣтъ съ водою въ запаянной трубкѣ до 120° въ теченіе 10 часовъ. Послѣ перекристаллизовки полученнаго вещества изъ спирта, получено очень незначительное количество кристаллическаго вещества, которое послѣ перекристаллизовки изъ эфира имѣло т. п. 128°—129°, т. з. 125°—124°. По обмыливаніи маточныхъ остатковъ КОН получена опять

диоксистеариновая кислота, имѣвшая послѣ перекристаллизовки изъ спирта т. п. 127°—129° и т. з. 123°—120°.

Образованіе при дѣйствіи воды диоксистеариновой кислоты даетъ основаніе принять это вещество за глицидную кислоту, но такъ ли это, съ увѣренностью сказать нельзя; получено ея очень мало и по физическимъ свойствамъ она не походитъ на описанную выше.

По извлеченіи эфиромъ растворъ былъ сконцентрированъ и разложенъ H_2SO_4, при чемъ выдѣлился осадокъ, который, послѣ перекристаллизовки изъ спирта, далъ двѣ фракціи: 1) т. п. 128°—131°, т. з. 119°—117°, и 2) т. п. 119°—122°, т. з. 110°—106°.

Фильтратъ послѣ этого осадка былъ извлеченъ эфиромъ. Остатокъ, по отгонкѣ эфира, началъ въ эксикаторѣ скоро закристаллизовываться. При обработкѣ сухимъ эфиромъ большая часть осталась нерастворенной (по тем. плав. диоксистеариновая кислота). Оставшееся послѣ отгонки эфира масло при сохраненіи въ эксикаторѣ опять выдѣлило кристаллы, отъ которыхъ снова было отдѣлено растворeніемъ въ сухомъ эфирѣ. Въ концѣ концовъ, осталось масло, болѣе не закристаллизовывавшееся и оставaвшееся легко растворимымъ въ эфирѣ.

При анализѣ его получены слѣдующія данныя:

0,178 гр. вещества дали 0,463 гр. CO_2 и 0,1825 гр. H_2O.

0,307 гр. вещества при опредѣленіи по Каріусу дали 0,0505 гр. $BaSO_4$.

	Найдено.	Вычислено для	
		$C_{18}H_{34}O_2H_2SO_5$	$C_{18}H_{36}O_4$
C	70,93%	54,48%	68,27%
H	11,48%	9,17%	11,49%
S	2,26%	8,08%	—

Изъ данныхъ анализа слѣдуетъ единственный выводъ, что анализированное вещество неоднородно и представляетъ, по всей вѣроятности, смѣсь разныхъ веществъ ангидриднаго характера. Во многихъ опытахъ при анализѣ вещества, переставшаго выдѣлять диоксистеариновую кислоту, получались подобные же результаты. Количество углерода колебалось отъ 68,65% до 70,32%, водорода отъ 10,93% до 12,2%, а сѣры отъ 0,69% до 2,29%.

Относительно свойствъ этихъ остатковъ можно сказать только то, что они, только что полученные, легко растворимы въ эфирѣ, обладаютъ способностью съ водою давать эмульсію изъ которой при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ или при кипяченіи съ K_2CO_3 можно получить, хотя и немного, диоксистеариновой кислоты. При сохраненіи же, черезъ нѣсколько мѣсяцевъ, они застываютъ въ

студень, нерастворимый и въ кипящемъ спиртѣ. Только при продолжительномъ кипяченіи со спиртовымъ KOH переходятъ въ растворъ, изъ котораго потомъ можно добыть нѣкоторое количество диоксистеариновой кислоты.

Остается упомянуть еще объ одной попыткѣ выдѣлить промежуточный продуктъ.

При нейтрализаціи поташомъ было замѣчено, что черезъ нѣкоторое время изъ раствора выпадаетъ густое масло, растворяющееся при дальнѣйшемъ прибавленіи поташа. Въ надеждѣ получить такимъ способомъ желаемый продуктъ чистымъ, было сдѣлано нѣсколько опытовъ. Приготовлялся обычнымъ путемъ растворъ, который осторожно и нейтрализовался до выпаденія масла, которое затѣмъ извлекалось эфиромъ. Но и эти опыты оказались неудачными. Извлеченное масло при сохраненіи въ эксикаторѣ само собою начинало выдѣлять диоксистеариновую кислоту и въ концѣ концовъ получались остатки, обладающіе тѣмъ же приблизительно составомъ и тѣми же свойствами, какъ и описанные выше.

При окисленіи высшихъ непредѣльныхъ кислотъ марганцовокаліевою солью кромѣ диоксикислотъ образуются еще и двуосновныя, растворимыя въ водѣ кислоты, какъ напр. азелаиновая. Такъ какъ возможно было допустить ихъ образованіе и при окисленіи реагентомъ Каро, то были прилагаемы старанія отыскать ихъ въ продуктахъ реакціи, но ничего подобнаго не удалось найти. Кромѣ того, и вѣсъ получаемаго продукта реакціи до перекристаллизовки изъ спирта показывалъ, что весь продуктъ нерастворимъ къ водѣ.

Что касается объясненія реакціи, то слѣдуетъ думать, что при дѣйствіи реагента Каро на непредѣльную кислоту образуется соединеніе, аналогичное тому, которое, напримѣръ, образуется при дѣйствіи сѣрной кислоты на олеиновую. Это соединеніе непрочно, оно частію отъ дѣйствія даже ничтожнаго количества воды распадается на диоксикислоту и сѣрную, частью же претерпѣваетъ болѣе грубое измѣненіе, въ смыслѣ образованія какихъ-то ангидридныхъ веществъ. Въ пользу такого объясненія говоритъ растворимость полученнаго продукта въ водѣ и отсутствіе продуктовъ расщепленія, т. е. двуосновныхъ кислотъ. Можно, конечно, было бы ожидать, что въ остаткахъ, когда уже прекратилось образованіе диоксистеариновой кислоты, будетъ заключаться достаточное количество соединеній сѣры, между тѣмъ какъ ея не было находимо болѣе 2,29%. Но

это объясняется тѣмъ, что эти остатки представляютъ продуктъ болѣе глубокаго измѣненія, да и та сѣрная кислота, образующаяся при гидролизѣ, могла легко потеряться при обработкѣ эфиромъ, фильтрованіи и проч.

Реакцію окисленія можно выразить слѣдующимъ образомъ. Какъ олеиновая, присоединяя сѣрную, даетъ растворимую въ водѣ сѣрнооксистеариновую кислоту,

$$\begin{array}{lcl}
C_8H_{17} & & C_8H_{17} \\
| & & | \\
CH & & CH_2 \\
\| & & | \\
CH & + \; HO.SO_2.OH = & CH.O.SO_2.OH \\
| & & | \\
(CH_2)_7 & & (CH_2)_7 \\
| & & | \\
COHO & & COHO
\end{array}$$

точно также при дѣйствіи кислоты Каро, вслѣдствіе ея присоединенія, образуется неполный кислый сѣрнокислый эфиръ диоксистеариновой кислоты:

$$\begin{array}{lcl}
C_8H_{17} & & CH \\
| & & | \\
CH & & CHOH \\
\| & & | \\
CH & + \; HO.O.SO_2.OH = & CH.O.SO_2OH \\
| & & | \\
(CH_2)_7 & & (CH_2)_7 \\
| & & | \\
COHO & & COOH
\end{array}$$

Подобно тому, какъ сѣрнооксистеариновая кислота при дѣйствіи воды распадается на оксистеариновую и сѣрную

$$\begin{array}{lcl}
C_8H_{17} & & C_8H_{17} \\
| & & | \\
CH_2 & & CH_2 \\
| & & | \\
CH.O.SO_2OH & + \; H.OH = & CHOH + HO.SO_2.OH \\
| & & | \\
(CH_2)_7 & & (CH_2)_7 \\
| & & | \\
COHO & & COHO
\end{array}$$

такъ и эфиръ диоксистеариновой кислоты, даетъ, распадаясь, ее и сѣрную:

$$
\begin{array}{l}
C_8H_{17} \\
| \\
CH.OH \\
| \\
CH.O.SO_2.OH + H.OH = \\
| \\
(CH_2)_7 \\
| \\
COHO
\end{array}
\begin{array}{l}
C_8H_{17} \\
| \\
CH.OH \\
| \\
CH.OH + HO.SO_2.OH \\
| \\
(CH_2)_7 \\
| \\
COHO
\end{array}
$$

Подобное же объясненіе было дано М. Д. Львовымъ для реакціи окисленія этиленныхъ углеводородовъ слабымъ растворомъ хамелеона [1]). Сущность его объясненія становится понятной изъ слѣдуюшихъ формулъ, которыми онъ выражаетъ всѣ превращенія при окисленіи:

1) $(MnO_2)OOK + mH_2O = (MnO_2)OOH + KHO + (m-1)H_2O$

2) $C_nH_{2n} + (MnO_2)OOH = C_nH_{2n} \begin{cases} O(MnO_2) \\ OH \end{cases}$

3) $C_nH_{2n} \begin{cases} O(MnO_2) \\ OH \end{cases} + (m-1)H_2O = C_nH_{2n} \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + (MnO_2)HO + $
$+ (m-2)H_2O$

Что касается времени перегруппировки, вслѣдствіе которой образуется диоксикислота, стереоизомерная получаемой окисленіемъ хамелеономъ, то нужно принять, что она совершается при присоединеніи кислоты Каро. При объясненіи реакціи образованія анормальной диоксистеариновой кислоты изъ хлороксистеариновой при дѣйствіи КОН при нагрѣваніи еще можно допускать, что эта перегруппировка совершается или при присоединеніи HClO или при замѣщеніи Cl на OH; въ данномъ же случаѣ трудно думать, чтобы вода безъ нагрѣванія могла произвести подобную перегруппировку.

Эти превращенія для элаидиновой кислоты могутъ быть выражены слѣдующими конфигураціями:

$$
\begin{array}{l}
H - C - (CH_2)_7 - CH_3 \\
\quad \| \\
H - C - (CH_2)_7 - COHO
\end{array}
+ HO.O.SO_2OH =
$$

$$
= \begin{array}{l}
\qquad O - SO_2.OH \\
\qquad | \\
H - C - (CH_2)_7 - CH_3 \\
\qquad | \\
H - C - (CH_2)_7 - COHO \\
\qquad | \\
\qquad OH
\end{array}
$$

[1]) Ж. Р. Х. О. 21. 351.

образовавшійся неполный сѣрнокислый эфиръ диоксистеариновой кислоты перегруппировывается въ

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\quad O - SO_2.OH \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH_3 - (CH_2)_7 - C - H \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad H - C - (CH_2)_7 - COHO \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad OH
\end{array}
$$

Этотъ послѣдній вращеніемъ переходитъ въ болѣе устройчивую форму и, послѣ замѣщенія отъ дѣйствія воды группы SO.O.OH на OH, даетъ:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad H \\
\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
OH.O_2S - O - C - (CH_2)_7 - CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad + H_2O = \\
\qquad\qquad\quad H - C - (CH_2)_7 - COHO \\
\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad OH
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad H \\
\qquad\qquad\quad | \\
\quad OH - C - (CH_2)_7 - CH_3 \\
= \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad + H_2SO_4 \\
\quad\;\; H - C - (CH_2)_7 - COHO \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad OH
\end{array}
$$

Объ осажденіи металлическаго золота въ кристаллическомъ видѣ алдегидомъ муравьиной кислоты.

Николая Аверкіева.

Способовъ осажденія металлическаго золота различными возстановителями извѣстно очень много. Наиболѣе употребительные являются: щавелевая кислота, желѣзный купоросъ и сѣрнистая кислота. Ни отъ одного изъ осадителей металлическое золото не получалось въ ясно выраженныхъ, видимыхъ даже простымъ глазомъ кристаллахъ. Г. Розе указываетъ, что ему удалось наблюдать не-

правильной формы октаэдры золота, полученнаго изъ очень крѣпкихъ растворовъ ($AuCl_3$) золота, осажденнаго щавелевой кислотой [1]).

Кристаллы золота, встрѣчающіеся въ природѣ, какъ извѣстно, очень мелки и рѣдко хорошо образованы. Что кристаллическое строеніе золота въ природѣ не несовмѣстно съ воднымъ происхожденіемъ, сдѣлалъ предположеніе професс. А. Ливерсиджъ [2]). Золото медленно отлагалось изъ растворовъ при обыкновенной или возвышенной температурѣ.

Полученіе металлическаго золота въ кристаллическомъ видѣ изъ водныхъ растворовъ искусственнымъ путемъ, примѣняя въ качествѣ осадителя формалдегидъ (H . COH), происходитъ очень просто, хорошо и заслуживаетъ интереса. Въ этомъ направленіи были предприняты слѣдующіе опыты.

Взятое для опыта золото растворялось въ царской водкѣ, дважды осаждено щавелевой кислотой, затѣмъ снова растворено, выпарено до-суха на водяной банѣ, растворено въ водѣ (т. е. $AuCl_3$) и сильно подкислено азотной кислотой 1,4 уд. в. Въ этотъ растворъ по объему около 200 к. с., содержащій 0,5 Au, прибавлено было 10 к. с. обыкновеннаго воднаго формалдегида и онъ былъ оставленъ стоять при обыкновенной температурѣ. Черезъ 6 дней были замѣчены крупные кристаллы золота, видимые простымъ глазомъ, растворъ же повидимому заключалъ еще $AuCl_3$.

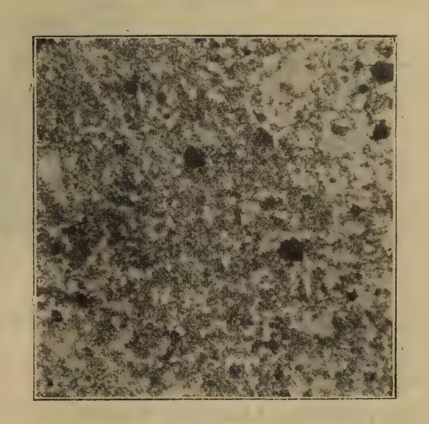


Рис. 1.

Слитый съ осадка растворъ подогрѣвался въ теченіе 2 часовъ на водяной банѣ, причемъ осѣло и остальное золото также въ кристаллическомъ видѣ и жидкость стала безцвѣтной. Собранные кристаллы были высушены и прокалены и при увеличеніи въ 50 разъ представлялись хорошо образованными; рис. 1 представляетъ снимокъ съ нихъ.

При повтореніи описаннаго опыта было установлено, что для осажденія формалдегидомъ металлическаго золота въ кристалличе-

[1]) G. Rose. Pogg. Ann. *1848*. 8.

[2]) Proc. of the Chemic. Soc. *1897*. 22.

скомъ видѣ необходимо, чтобы растворъ, содержащій Au, былъ сильно кислый. Для подкисленія брались HNO_3 или HCl (разбавленныя).

При подогрѣваніи на водяной банѣ выпаденіе золота идетъ значительно быстрѣе: требуется отъ 2—3 часовъ, что зависитъ также отъ количества находящагося въ растворѣ Au (что будетъ указано ниже).

Воднаго раствора алдегида муравьиной кислоты прибавляется до 10 к. с. на 200—300 к. с. раствора, содержащаго до 0,01 Au въ литрѣ. При подогрѣваніи на мѣдной сѣткѣ, формалдегидъ быстрѣе улетучивается, полимеризуется и осажденіе можетъ быть далеко не полнымъ или не произойти совершенно. Крѣпкіе растворы золота при вышеуказанныхъ условіяхъ осаждаются довольно быстро, при чемъ иногда выпадаетъ сначала небольшой плотный листочекъ зо-

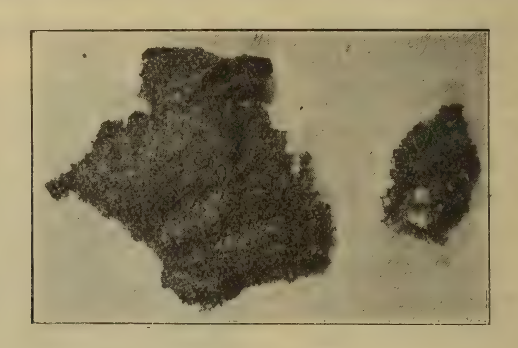


Рис. 2.

лота, быстро начинающій расти и покрываться массой отдѣльныхъ кристалловъ, какъ то можетъ быть видно на прилагаемомъ снимкѣ (рис. 2). Бѣлыя точки представляютъ кристаллы золота наиболѣе крупные. Снимокъ въ натуральную величину.

Полнота осажденія можетъ быть узнана по цвѣту раствора, который представляется безцвѣтнымъ; если растворъ самъ безцвѣтенъ, то лучше производить пробу посредствомъ того же формалдегида въ щелочномъ растворѣ; получается извѣстное синее и фіолетовое окрашиваніе.

При этомъ золота не должно быть менѣе 0,005 въ 1 литрѣ, такъ какъ въ противномъ случаѣ реакція уже не чувствительна.

Для выясненія вопроса о полнотѣ осажденія былъ произведенъ рядъ опытовъ количественнаго опредѣленія, причемъ получены слѣдующія числовыя данныя:

Навѣска Au.	Объемъ раствора $AuCl_3$. Куб. с.	Взято H.COH Куб. с.	Нагрѣвалось на водяной банѣ. Часовъ.	Полученное Au послѣ прокаливанія и взвѣшиванія.	
0,86	400	10	2	0,846	Au послѣ осажденія передъ взвѣшиваніемъ высушивалось и прокаливалось.
0,542	300	10	$1^1/_2$	0,540	
0,42	300	10	2	0,409	
0,234	200	10	$2^1/_2$	0,214	
0,143	200	10	$2^1/_2$	0,141	
0,124	200	5	3	0,122	
0,054	100	5	$2^1/_2$	0,051	
0,027	100	5+5	$2^1/_2$	0,020	
0,014	50	5	3	0,009	

Содержаніе Au въ 1 литрѣ.	Взято куб. сант. раствора $AuCl_3$.	Куб. сант. HCOH.	Время подогрѣванія до полноты осажденія.	Получено Au.	Должно быть Au.
0,2	200	5	3	0,038	0,04
0,1	200	5+5	3	0,018	0,02
0,05	200	10	$3^1/_2$	0,009	0,01
0,01	200	10	4	0,0017	0,002
0,005	200	10	5	0,0005	0,001
0,001	001	10+5	6	—	0,0002

Къ подкисленнымъ растворамъ $AuCl_3$ было прибавлено по 10 к. с. HCOH; оставленные стоять при 17° они дали слѣдующіе результаты: Каждаго раствора было 200 к. с.

Взято Au.	Стояло дней.	Выпало Au.	
0,784	8	0,681	При подогрѣваніи оставшагося раствора было извлечено и остальное Au.
0,182	8	0,123	
0,05	12	0,031	
0,01	16	0,004	

Послѣ этихъ опытовъ $AuCl_3$ было взято въ смѣси съ различными металлами и осаждено формалдегидомъ. Результаты были получены слѣдующіе:

Сперва была произведена качественная проба въ смѣси съ солями желѣза, какъ закисными, такъ и окисными, съ Cu, Sb, Hg, Zn, Pb, Mn, Sn, As, металлами 1 и 2 группы.

Данными было установлено, что Au выпадаетъ въ присутствіи указанныхъ металловъ, но условія должны быть тѣ же. Растворъ, изъ котораго производится осажденіе, долженъ быть кислымъ, такъ какъ отъ прибавленія HCOH къ нейтральному или слабо кислому раствору, содержащему желѣзо, послѣднее выпадаетъ въ видѣ мелкаго порошка, показывающаго ясно кристаллическое строеніе подъ микроскопомъ [1]). Осѣвшее золото растворялось и производилась качественная проба на присутствующіе металлы, давшая отрицательные результаты на послѣдніе.

Количественно были произведены слѣдующіе опыты:

Взято	Найдено Au послѣ осажденія, прокаливанія и взвѣшиванія
1) Au—0,54	
Fe—2,51	
Mg—0,84	Au—0,538
2) Au—0,123	Au—0,1211
Fe—1,85	
Pb—0,6	
Cu—0,86	
3) Au—0,08	Au—0,0798
Fe—0,87	
Hg—0,4	
4) Au—0,115	Au—0,112
Zn—0,327	
Pb—1,23	
As—0,82	
5) Au—0,421	Au—0,420
Ca, Mg, R } 0,872	
Cu—1,23	

Остается сказать объ осажденіи смѣси хлорныхъ золота и платины формалдегидомъ. Металлическая платина, также какъ и золото, осаждается формалдегидомъ въ такихъ же условіяхъ, но очень медленно.

---

[1]) Изслѣдованіе этого осадка и опыты надъ солями Fe производятся мною въ настоящее время.

Черный осадокъ металлической платины въ кристаллическомъ видѣ выпалъ изъ раствора на 19 день. Платины было взято 0,3482.

При подогрѣваніи на водяной банѣ осадокъ выпадаетъ скорѣе, черезъ 32—48 часовъ; изъ крѣпкихъ растворовъ платина иногда выпадаетъ въ видѣ губчатой массы, усѣянной мелкими кристаллами — рис. 3.

Что касается полноты осажденія, то таковая была наблюдаема и изслѣдована. Растворы платины, содержащіе менѣе 0,005 въ литрѣ металлической Pt, осаждаются крайне медленно. Въ данное время имѣются растворы Pt, стоящіе около 3 мѣсяцевъ, при чемъ осадка не наблюдено. Раздѣленіе Au и Pt въ виду разности по времени осажденія можетъ быть достигнуто на этомъ основаніи. Аналогичные опыты были произведены и съ $AuBr_3$, при чемъ такія же явле-

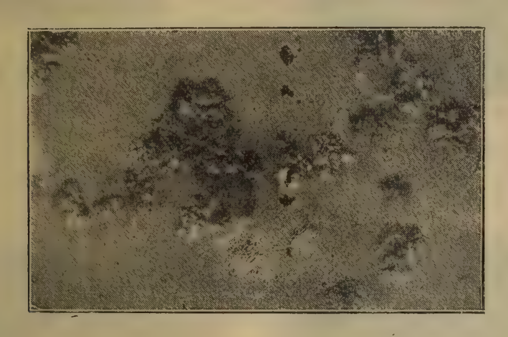


Рис. 3.

нія наблюдались и здѣсь и при тѣхъ же условіяхъ, но осажденіе вообще происходитъ медленнѣе.

Растворы, содержащіе $AuBr_3$ въ литрѣ не больше 0,005, формалдегидомъ осаждаются трудно, а съ содержаніемъ 0,001 въ литрѣ совсѣмъ не осаждаются. Въ остальномъ явленія такія же, какъ и въ растворахъ съ $AuCl_3$.

Какъ было уже упомянуто, кристаллы золота выражены очень ясно, хорошо образованы и представляются макроскопическими.

Большинство кристалловъ представляетъ хорошо выраженныя комбинаціи октаэдра и куба; также были наблюдаемы хорошо образованныя формы ромбическихъ додекаэдровъ, трапецоэдровъ и сорокавосьмигранниковъ. Всѣ эти формы очень легко наблюдать при увеличеніи 100—200.

На прилагаемыхъ снимкахъ рис. 4 и 5 увеличеніе 200 разъ, рис. 6 и 7 800—1000.

Что касается величины кристалловъ, то она весьма разнообразна, въ зависимости отъ количества осаждаемаго золота, а равнымъ образомъ и способа. Кристаллы, осажденные при обыкновенной темп. изъ крѣпкаго раствора 0,87 на 1 литръ, были величиной 0,8 мм.



Рис 4.

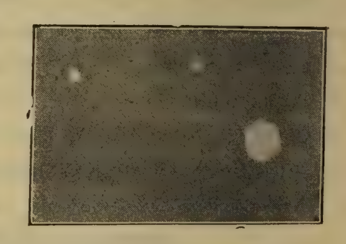


Рис. 5.

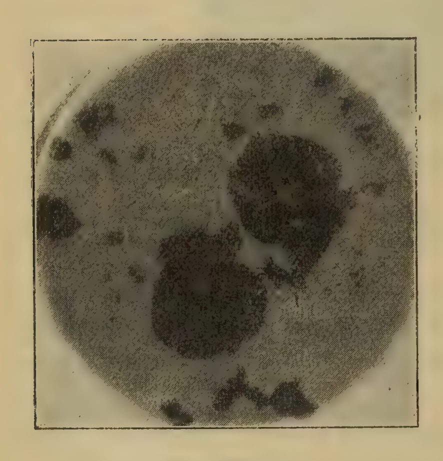


Рис. 6.



Рис. 7.

Осажденные при подогрѣваніи меньше, 0,2 до 0,6 мм. Вообще же величина наблюденныхъ кристалловъ простиралась отъ 0,2 мм. до 0,9 мм.

Удѣльный вѣсъ золота, осажденнаго алдегидомъ муравьиной кислоты, разнится отъ имѣющихся опредѣленій уд. в. золота, полученнаго посредствомъ другихъ возстановителей.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса бралось прокаленное золото, дважды осажденное формалдегидомъ. Удѣльный вѣсъ золота по Маттіессену [1]) 19,265, по Ландольту и Бернштейну [2]) 19,32, по Кальбауму и Роту [3]) 19,2685, найденный здѣсь при темп. 20°C:

Навѣска 0,832.

	1) 19,4278	
	2) 19,4341	разн. 0,0063.
Среднее	19,43095.	

Іюнь 1902 г.

---

[1]) Pogg. Ann. 110 (*1860*) 26.
[2]) Tabellen. S. 118.
[3]) Zeit. anorg. Chemie 29 [*2*]. *1902*. 277.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

7-го ноября 1902 г.

Предсѣдательствуетъ Н. Н. Бекетовъ, предсѣдатель Отдѣленія. Предсѣдатель привѣтствуетъ проф. Московскаго Университета Владиміра Васильевича Марковникова, присутствующаго въ засѣданіи.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію Химіи: Іосифъ Давыдовичъ Аваловъ, Георгій Николаевичъ Антоновъ, Николай Михайловичъ Васильевъ, Михаилъ Николаевичъ Вишняковъ, Александръ Бернгардовичъ Гордонъ и Николай Павловичъ Маразуевъ, предложенные въ засѣданіи 12 сентября 1902 года.

Предлагается въ члены Общества по Отдѣленію Химіи Антонъ Мартиновичъ Оссендовскій, завѣдующій химико-механическою испытательною лабораторіей Уссурійской ж. д.; предлагаютъ Ж. И. Іоцичъ, С. В. Лебедевъ, С. А. Толкачевъ.

За октябрь мѣсяцъ въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Делоне, Н. Курсъ теоретической механики для техниковъ и инженеровъ. С.-Петербургъ. 1902 г.

Делоне, Н. О кинематическомъ вычисленіи эллиптическихъ функцій. Москва. 1902 г.

Делоне, Н. Графическое построеніе эллиптическихъ и нѣкоторыхъ ультраэллиптическихъ функцій.

Извѣстія постоянной центральной сейсмической комиссіи. 1902. Выпускъ I. (Импер. Академія Наукъ).

Отчетъ 7-й о дѣятельности Нижегородскаго кружка любителей физики и астрономіи (съ 7 мая 1897 г. по 1 апрѣля 1902 г.).

Отчетъ о дѣятельности Западно-Сибирскаго Отдѣла Императорскаго Русскаго Географическаго Общества за 1898, 1899, 1900 и 1901 гг. Омскъ. 1902 г.

Писаржевскій, Л. Перекиси и надкислоты. Одесса. 1902 г.

Порчинскій, І. Зерновая моль и простѣйшій способъ ея уничтоженія. С.-Петербургъ. 1902 г.

Россиковъ, К. О мѣрахъ борьбы съ хрущами. С.-Петербургъ. 1901 г.

Чичибабинъ, А. О продуктахъ дѣйствія галоидныхъ соединеній на пиридинъ и хинолинъ. Москва. 1902 г.

Шрейнеръ, Я. Кротъ и важнѣйшіе способы борьбы съ нимъ. С.-Петербургъ. 1902 г.

Proceedings of the Royal Philosophical Society of Glasgow. 33. 1901—1902.

Walther, I. Synthese von organischen Säuren, Kohlenhydraten und eiweissartigen Stoffen. Cöthen. 1902.

Wasiljew, I. Uebersicht über die heidnischen Gebräuche, Aberglauben und Religion der Wotjaken in den Gouvernements Wjatka und Kasan. Helsingfors. 1902.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Вл. В. Марковниковъ дѣлаетъ сообщеніе — «О принципѣ химическаго равновѣсія» по поводу такъ наз. изомеризаціи α-окисей въ алдегиды и кетоны. Изомеризація окисей α-гликоловъ объяснялась различными химиками съ помощью нѣсколькихъ переходныхъ реакцій, причемъ необходимымъ условіемъ считалось присутствіе другихъ веществъ или, иначе сказать, внѣшнихъ частицъ, принимающихъ непосредственное участіе въ переходныхъ реакціяхъ. Нѣкоторыя изъ предложенныхъ гипотезъ оказались въ противорѣчіи съ извѣстными нынѣ фактами, но всѣ онѣ оказывались несостоятельными для объясненія переходовъ одного изъ типовъ окисей, а именно окисей пинаконовъ въ пинаколины. Вл. Марковниковъ предлагаетъ объясненіе, охватывающее всѣ типы α-окисей. По его мнѣнію, нѣтъ основанія считать эти превращенія настоящей изомеризаціей, ибо окиси являются лишь случайнымъ матеріаломъ, непосредственно въ реакціи не участвующимъ. Можно легко обойтись безъ окисей при полученіи изомерныхъ имъ алдегидовъ и кетоновъ. По мнѣнію Вл. Марковникова переходъ гликоловыхъ

производныхъ въ алдегиды и кетоны совершается посредствомъ внутричастичныхъ двойныхъ разложеній. Въ отличіе отъ другихъ подобнаго рода внутреннихъ перегруппировокъ, онъ находитъ необходимымъ допустить переходъ отъ одного углерода къ другому не только элементарныхъ атомовъ и группъ, но и углеродныхъ радикаловъ. Этимъ путемъ является возможность объяснить переходъ не только пинаконовъ въ пинаколины, но еще цѣлый рядъ другихъ превращеній, остававшихся доселѣ совершенно непонятными, напр., переходъ производныхъ дибензила въ производныя дифенилэтана. Объясненія Марковникова вытекаютъ изъ теоріи взаимнаго вліянія элементовъ.

Взаимное вліяніе элементовъ химической частицы приводитъ къ какому-либо химическому равновѣсію, выражающемуся въ извѣстномъ распредѣленіи сродствъ элементарныхъ атомовъ частицы. Такое распредѣленіе отвѣчаетъ опредѣленнымъ условіямъ химическимъ и физическимъ. Поэтому Марковниковъ предлагаетъ ввести названіе принципъ химическаго равновѣсія, понимая подъ этимъ всю совокупность вліяній, какъ химическихъ, такъ и физическихъ. Онъ считаетъ, что изученіе вопросовъ, относящихся къ примѣненію этого принципа, должно составлять ближайшую задачу современной химіи.

2) Онъ-же сообщаетъ — «о нѣкоторыхъ производныхъ циклогептана». Циклогептанъ не изомеризуется при 165° съ іодистоводородной кислотой. Описывается новый способъ полученія суберола и суберана. Полученъ бромистый суберилъ и суберотерпенъ C_7H_{10} съ т. к. 120°—121°, а также этилсуберанъ $C_7H_{13}C_2H_5$ и дисуберилъ $C_7H_{13}C_7H_{13}$ и отвѣчающій ему пинаконъ. Суберонъ, подобно другимъ циклическимъ кетонамъ, способенъ уплотняться по способу Валлаха. По поводу этого уплотненія Марковниковъ, исходя изъ принциповъ теоріи взаимнаго вліянія, высказываетъ соображенія о ходѣ уплотненія циклическихъ кетоновъ вообще и о строеніи получающихся при этомъ соединеній.

3) Онъ-же сообщаетъ—«о содержаніи суберана въ нефти». Пользуясь различными отношеніями углеводородовъ различнаго строенія къ крѣпкой азотной кислотѣ, Марковниковъ выдѣлилъ изъ кавказской нефти смѣсь углеводородовъ, въ которой, на основаніи анализа и уд. вѣса ея, онъ предполагаетъ присутствіе суберана (гептаметилена).

4) В. Н. Ипатьевъ сообщаетъ о дальнѣйшемъ изслѣдованіи пирогенетическихъ реакцій съ органическими веществами. При про-

*

пусканіи паровъ амиловаго спирта броженія черезъ мѣдную трубку, въ которой былъ положенъ прокаленный глиноземъ, получается съ очень хорошимъ выходомъ амиленъ съ т. к. 28°—38° и вода. Изслѣдованіе показало, что и этотъ амиленъ состоитъ по крайней мѣрѣ изъ трехъ изомеровъ: изопропилэтилена, гемъ-метилэтилэтилена и триметилэтилена. Первые два углеводорода являются нормальными продуктами реакціи вслѣдствіе отнятія частицы воды изъ изобутилкарбинола и метилэтилэтиловаго спирта (дѣятельного амиловаго спирта). Для выясненія образованія триметилэтилена при контактномъ разложеніи амилового спирта броженія, было изслѣдовано отношеніе къ дѣйствію высокой температуры, въ присутствіи того же агента-контакта, амилена, состоящаго только изъ изопропилэтилена и гемъ-метилэтилэтилена, приготовленныхъ изъ іодюра амилового спирта броженія при нагрѣваніи послѣдняго со спиртовой щелочью. Амиленъ въ количествѣ 77 гр. съ т. к. 23°—28° послѣ пропусканія черезъ трубку, въ которую былъ положенъ глиноземъ, при 540°—560° превратился въ амиленъ, который кипѣлъ 30°—39° (главнымъ образомъ 33°—35°) и далъ характерный для триметилэтилена нитрозатъ съ т. пл. 95°—96°. Этотъ фактъ приводитъ къ вѣроятному заключенію, что главная масса изопропилэтилена изомеризовалась при нагрѣваніи въ триметилэтиленъ, и это изомерное превращеніе, вѣроятно, совершается только подъ вліяніемъ нагрѣванія. Для окончательнаго выясненія вопроса опыты будутъ сдѣланы съ чистымъ изопропилэтиленомъ при участіи и въ отсутствіи катализаторовъ.

По поводу сообщенія В. Н. Ипатьева В. Мокіевскій замѣчаетъ, что тѣ этиленовые углеводороды, которые получаются при сухой перегонкѣ скипидара, состоятъ преимущественно (если не нацѣло) изъ углеводородовъ съ третичнымъ углемъ. Такое преобладаніе одной формы надъ другими и не можетъ быть объяснено иначе, какъ переходомъ при высокой температурѣ въ болѣе стойкую форму, каковой, безъ сомнѣнія, и является форма съ третичнымъ углемъ.

По поводу того же сообщенія В. В. Марковниковъ обратилъ вниманіе на то, что образованіе изъ изобутилкарбинола при высокой температурѣ триметилэтилена, а въ особенности прямая изомеризація въ него изопропилэтилена представляетъ прекрасное подтвержденіе тому, что онъ только что говорилъ о необходимости принять непосредственное перемѣщеніе углеродныхъ сродствъ внутри частицы. Это случай изъ области той настоящей, т. е. внутричастич-

ной, изомеризаціи подъ вліяніемъ физическихъ дѣятелей, о чемъ имъ было также упомянуто. Онъ интересенъ для него еще въ томъ отношеніи, что подтверждаетъ его «положеніе», въ которомъ сказано, что при значительной затратѣ углероднымъ атомомъ своего сродства на связь съ сродствомъ другихъ углеродовъ остаточное сродство получаетъ особую склонность вступать во взаимодѣйствіе предпочтительно тоже съ углеродомъ. Въ изопропилэтиленѣ, какъ и въ производныхъ пинаконовъ, средній углеродъ потратилъ три единицы сродства на связь съ другими углеродами; потому этотъ, а не другой какой либо углеродъ частицы, имѣетъ особую наклонность потратить остаточную энергію на связь съ углеродомъ же. Очень высокая температура, при которой наблюдалась эта изомеризація Вл. Н. Ипатьевымъ, ясно указываетъ, что такое физическое условіе благопріятно для болѣе устойчиваго химическаго равновѣсія частицы амилена. Это даетъ право утверждать, что тетраметилэтиленъ долженъ быть такой же устойчивой формой, а еще болѣе тетраметилметанъ. То же слѣдуетъ ожидать, какъ для гомологовъ здѣсь упомянутыхъ углеводородовъ, такъ и для всѣхъ частицъ съ такой же группировкой углеродныхъ сродствъ.

Полученіе циклической частицы съ девятью углеродами, какъ въ себаканѣ, невольно приводитъ на память теорію натяженій Байера. Допускаемыя ею отрицательныя натяженія для меня были всегда непонятны. Н. Д. Зелинскій, напротивъ, всегда высказывался за эту теорію. Интересно бы знать тотъ предѣлъ для цикловъ съ предполагаемымъ отрицательнымъ натяженіемъ, за которымъ существованіе частицы, съ точки зрѣнія теоріи, представляется невозможнымъ, или признать наконецъ несостоятельность самой теоріи.

По поводу того же сообщенія И. Ф. Шредеръ дѣлаетъ слѣдующія замѣчанія о роли катализаторовъ. Роль катализатора въ томъ случаѣ, если система A можетъ превращаться только въ систему B, конечно, очень проста, но болѣе сложнымъ можетъ быть тотъ случай, когда система A можетъ превращаться въ системы B, C, D и т. д., болѣе или менѣе, а въ особенности мало разнящіяся между собою по остаточному запасу хим. энергіи; во всѣхъ случаяхъ система A превращается въ систему съ меньшимъ запасомъ энергіи, но въ какую—въ этомъ случаѣ направленіе можетъ опредѣлить катализаторъ.

Распадъ алкоголей на алдегиды или углеводороды въ случаѣ, наблюдавшемся г. Ипатьевымъ, весьма характеренъ, ибо съ одной стороны сродство углерода къ водороду или къ кислороду болѣе

или менѣе одинаково, а съ другой стороны и сродство кислорода къ водороду также мало отличается отъ сродства углерода къ кислороду. Поэтому въ этомъ случаѣ отъ катализатора зависитъ направить реакцію по тому или другому направленію

$$C_2H_4O = C_2H_4 + H_2O$$

или

$$C_2H_6O = C_2H_4O + H_2;$$

одинаковость (приблизительная) сродства кислорода къ водороду и къ углероду можетъ быть доказана на основаніи извѣстнаго распада муравьиной кислоты: 1) подъ вліяніемъ губчатаго родія

$$CH_2O_2 = CO_2 + H_2$$

и 2) подъ вліяніемъ сѣрной кислоты [1]):

$$CH_2O_2 = CO + H_2O$$

Атомъ кислорода переходитъ отъ углерода къ водороду благодаря только небольшому (по сравненію со сродствомъ O къ H или C) сродству сѣрной кислоты къ водѣ. Иными словами, небольшое количество тепла, выдѣляющееся при соединеніи H_2SO_4 съ H_2O, заставляетъ систему перекинуться изъ

$$CO_2 + H_2 \text{ въ } CO + H_2O.$$

Такъ какъ это количество тепла невелико по сравненію съ количествами тепла соединенія

$$CO + O \text{ или } H_2 + O$$

то очевидно, что сродства

$$CO + O \text{ и } H_2 + O$$

близки по величинѣ.

Одинаковость условій образованія и устойчивости CH_4, C_2H_2, CO_2, и CO съ другой стороны показываютъ приблизительную одинаковость сродства C съ H и O.

Такимъ образомъ, при существованіи нѣсколькихъ конечныхъ системъ превращенія, близкихъ по остатку энергіи, отъ катализатора можетъ зависѣть направленіе реакціи превращенія, и никакого противорѣчія съ общепринятой теоріей катализаторовъ въ этомъ случаѣ не получается.

---

[1]) А также указаніе Сапожникова о невозможности безъ разложенія высушить CH_2O_2 надъ HPO_3. Еще болѣе приближается къ контактному разложенію распадъ CH_2O_2, наблюдавшійся Лореномъ при 135°—150° въ соприкосновеніи съ $KCHO_2$ или $NaCHO_2$. Вообще по Бертело разница въ теплотѣ распада CH_2O_2 на $CO_2 + H_2$ или $CO + H_2O$ — 1,4 кал. и 5,8 кал. = 4,4 кал. т. е. очень мала.

Н. Н. Бекетовъ сообщаетъ:

5) Отъ имени В. В. Курилова:—«объ аммiакатахъ азотносеребряной соли». Результаты изслѣдованiя, произведеннаго авторомъ, сводятся къ слѣдующимъ выводамъ.

a) Моноаммiакатъ Рейхлера $AgNO_3.NH_3$, какъ изъ водныхъ, такъ и изъ спиртовыхъ растворовъ NH_3 и $AgNO_3$, можетъ быть полученъ лишь при условiи опредѣленныхъ относительныхъ количествъ $AgNO_3$ и NH_3.

b) Влiянiе на составъ моноаммiаката Рейхлера самаго малаго измѣненiя относительныхъ концентрацiй $AgNO_3$ и NH_3 въ связи съ невозможностью перекристаллизовать это вещество изъ спиртовыхъ растворовъ, приводитъ къ заключенiю, что моноаммiакатъ Рейхлера представляетъ ничто иное, какъ кристаллосмѣсь состава $AgNO_3.\ 2NH_3 + AgNO_3$.

c) Выдѣленiе этой кристаллосмѣси эфиромъ изъ спиртовыхъ растворовъ частичныхъ количествъ $AgNO_3$ и NH_3 обусловливается малой растворимостью $AgNO_3$ и $AgNO_3.2NH_3$.

d) Растворимость азотносеребряной соли въ спиртѣ, какъ извѣстно, убываетъ съ уменьшенiемъ содержанiя въ немъ воды; насыщенный растворъ азотносеребряной соли въ безводномъ спиртѣ (съ относит. вѣс. 0,7993 при 15°) содержитъ при 22°,9 — 0,1754 мола и при 23°,3—0,1804 мола на литръ.

e) Прибавленiе къ насыщенному раствору азотносеребряной соли 2-хъ частицъ NH_3 уменьшаетъ растворимость въ 4,6 раза (при 22°,9 растворимость бiаммiаката 0,0383 мола).

f) Растворимость бiаммiаката въ спиртѣ въ предѣлахъ 19°—50° медленно растетъ съ температурой и представляется почти прямой линiей (при 19° растворимость 0,0353 мола и при 30°—0,0495 мола).

g) Изотермы измѣненiя растворимости бiаммiаката въ спиртовыхъ растворахъ при перемѣнныхъ количествахъ аммiака обладаютъ характерной особенностью: растворимость бiаммiаката съ увеличенiемъ аммiака въ растворѣ увеличивается, а затѣмъ, при введенiи бо̀льшаго количества аммiака, растворимость бiаммiаката понижается.

h) Въ предѣлахъ температуры отъ—14° до +40° насыщенные аммiакомъ растворы азотносеребряной соли, какъ водные, такъ равно и спиртовые, выдѣляютъ только бiаммiакатъ $AgNO_3.2NH_3$, и образованiе аммiакатовъ иного состава въ этихъ условiяхъ не могло быть обнаружено.

6) Отъ имени И. Герчика:—«о равновѣсiи въ системахъ изъ нафталина и iодоформа». Авторъ, подъ руководствомъ проф. Кури-

лова произвелъ рядъ опытовъ для полученія данныхъ, характеризующихъ условія равновѣсія въ системахъ изъ нафталина и іодоформа.

Изслѣдованія велись по извѣстному методу опредѣленія растворимости изъ наблюденій температуры, при которой исчезаетъ твердая фаза. Составъ жидкой фазы для различныхъ температуръ представлялся въ граммо-молекулахъ, полагая сумму граммо-молекулъ обоихъ веществъ равною 100.

Зависимость между температурой плавленія смѣсей и количествомъ ихъ составныхъ частей выражается слѣдующими числами:

N опыта.	Іодоф. въ граммахъ.	Нафт. въ граммахъ.	Нафт. въ грам. молек. на 100.	Температура плавленія.
1	0,727	0	0	118,5
2	0,660	0,025	10,5	113
3	0,591	0,050	21	107,5
4	0,528	0,084	31,6	104,5
5	0,478	0,103	40	101
6	0,394	0,128	50	92,5
7	0,315	0,160	61,3	86
8	0,238	0,169	68,4	82
9	0,164	0,191	79	67,5
10	0,78	0,227	90	73,5
11	0	0,239	100	80

Система кривыхъ, построенныхъ на основаніи приведенныхъ данныхъ, состоитъ изъ двухъ вѣтвей, изъ которыхъ преобладающее развитіе имѣетъ вѣтвь плавленія іодоформа при прибавленіи къ нему нафталина. Положеніе кріогидратной точки отвѣчаетъ температурѣ 67°,5 и составу 79 граммо-молекулъ нафталина на 100 частей обѣихъ составляющихъ. При болѣе близкомъ изученіи смѣсей между прочимъ было обнаружено, что при вѣсовыхъ отношеніяхъ приблизительно 100 вѣс. частей нафталина и 85 іодоформа запахъ іодоформа совершенно исчезаетъ. Температура плавленія такой смѣси лежитъ между 67°,5 и 82°, и точка, отвѣчающая этой смѣси на кривой, очень близко подходитъ къ составу кріогидратной точки.

Авторъ имѣетъ въ виду въ дальнѣйшемъ изученіе антисептическихъ свойствъ различныхъ системъ.

7) Отъ имени Зеленецкаго—«о равновѣсіи въ системахъ изъ анилина и нафталина». Изслѣдованіе автора произведено подъ руководствомъ профессора Курилова. Опредѣленіе температуръ выше + 20°, при которыхъ изъ растворовъ начинало выпадать твердое тѣло, производилось такимъ образомъ: оба вещества вво-

дились въ стекляный шарикъ, который запаивался и прикрѣплялся затѣмъ къ термометру. Термометръ вмѣстѣ съ содержащимъ смѣсь шарикомъ вводился въ стаканъ съ водою, температура которой постепенно повышалась, — наблюдался моментъ исчезновенія твердой фазы. При болѣе низкихъ температурахъ докладчикъ пользовался приборомъ для опредѣленія пониженія температуръ замерзанія растворовъ, снабженнымъ термометромъ, чувствительнымъ до 0,01 градуса (методъ Бекмана). Составъ жидкой смѣси представлялся въ граммо-молекулахъ, полагая сумму граммо-молекулъ обоихъ веществъ равною 100. Произведенные опыты дали слѣдующіе результаты:

N опыта.	Нафталинъ.	Анилинъ.	Темп. плавл.
1	100%	0%	+ 80°
2	90	10	+ 74
3	80	20	+ 70,5
4	69,3	30,7	+ 63,5
5	60	40	+ 58,5
6	50	50	+ 53
7	41,2	58,8	+ 48
8	31,7	68,3	+ 40,5
9	20,8	79,2	+ 29
10	15	85	+ 21
11	10	90	+ 10,5
12	6	94	— 2
13	4	96	— 10,35
14	3,9	96,1	— 10,80
15	3,8	96,2	— 11,25
16	3,7	96,3	— 10,70
17	2	98	— 9,40
18	1	99	— 8,70
19	0	100	— 8

Выводы, къ которымъ пришелъ докладчикъ на основаніи приведенныхъ данныхъ, сводятся къ слѣдующимъ: система кривыхъ состоитъ изъ двухъ вѣтвей, при чемъ вѣтвь, представляющая собой всѣ случаи равновѣсія между твердымъ анилиномъ и растворомъ, имѣетъ очень малое развитіе, такъ что безъ ощутительной погрѣшности можетъ быть принята за прямую. Положеніе кріогидратной точки отвѣчаетъ температурѣ — 11,25° и составу 3,8% нафталина и 96,2% анилина.

Вычисленіе частичнаго вѣса анилина въ растворѣ нафталина, согласно формуламъ Рауля-Вантъ-Гоффа, приводитъ къ выводу о нахожденіи двойныхъ частицъ анилина въ растворѣ.

А. А. Яковкинъ сообщаетъ:

8) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго:—«объ окисленіи нафтеновыхъ кетоновъ въ отвѣчающія имъ кислоты общей формулы $C_nH_{2n-2}O_2$». Подъ нафтеновыми кетонами я разумѣю соединенія, которыя получаются найденной мной [1]) реакціей ацетилированія при дѣйствіи хлористаго ацетила, въ присутствіи хлористаго или бромистаго алюминія, на циклическіе углеводороды предѣльнаго характера, заключающіеся въ природной нефти. Мною было уже сообщено раньше, что, благодаря этой реакціи, явилась возможность изъ смѣси углеводородовъ, какую мы имѣемъ въ различныхъ погонахъ нефти, изолировать всѣ циклическія формы въ видѣ кетоновъ общей формулы C_nH_{2n-1}—CO—CH_3, гдѣ C_nH_{2n-1} есть радикалъ циклическаго углеводорода.

Въ томъ, что изъ нефти изучаемой мной реакціей возможно извлечь циклическія формы, меня убѣдили предварительные мои же опыты надъ синтетическими циклами ряда циклопентана, циклогексана и циклогептана.

Желая отъ циклическихъ кетоновъ формулы C_nH_{2n-1}—CO—CH_3 перейти къ кислотамъ формулы C_nH_{2n-1}—COOH, я предпринялъ рядъ опытовъ окисленія названныхъ кетоновъ въ различныхъ условіяхъ и разными окислителями (перманганатъ, азотная кис. и др.). Выходы на искомый продуктъ оказывались незначительными, окислительный процессъ распространялся и на ядро. Въ этомъ отношеніи мало было аналогій съ кетонами ароматическими, окисляющимися, какъ извѣстно, болѣе или менѣе хорошо въ соотвѣтствующія кетонокислоты и кислоты.

Для окисленія была испробована и бромноватистая щелочь, но и она не дала удовлетворительныхъ результатовъ, такъ какъ на ряду съ небольшимъ количествомъ кислоты всегда получались оброменные въ самомъ ядрѣ продукты. Всѣ эти опыты заняли много времени и труда.

Слѣдующія условія, разработанныя нами, привели въ концѣ концовъ къ вполнѣ хорошимъ результатамъ.

Вмѣсто того, чтобы брать готовую бромноватистую щелочь, окисленіе ведется бромомъ, дѣйствуя послѣднимъ (прибавляя его по каплямъ изъ дѣлительной воронки) на кетонъ, въ присутствіи избытка ѣдкаго кали, при постоянномъ перемѣшиваніи и охлажденіи ледяной водой. Только этимъ пріемомъ я всегда получалъ хорошіе результаты. Для примѣра приведу данныя, полученныя нами при

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 31. 402.

окисленіи въ описанныхъ условіяхъ ацетонафтена C_7H_{13}—CO—CH_3, изолированнаго ацетилированіемъ нефтяного бензина, кипящаго отъ 104° до 116°. Изслѣдованіе этого нефтяного кетона велось мною совмѣстно съ И. Ф. Гуттомъ, и нами получены слѣдующіе результаты:

Кетонъ состава C_7H_{13}—CO—CH_3 съ т. к. 72°—74° (12 мм.); остальныя его константы: $d_{4^\circ}^{18^\circ} = 0{,}8965$; $n_{18^\circ} = 1{,}4484$. Молекулярная рефракція 41,83. Теорія для $C_9H_{16}O$ 41,61. Изъ этого кетона окисленіемъ получена кислота C_7H_{13}—COOH съ т. к. 127° (15 мм.) и 233°—234° при 753 мм.

Ея удѣльный вѣсъ $d_{4^\circ}^{17,5^\circ} = 0{,}9949$; $n_{17,5^\circ} = 1{,}4530$. Откуда $MR = 38{,}58$. Теорія для $C_8H_{14}O_2 = 38{,}53$.

Этиловый эфиръ ея кипитъ 197°—198°. Амидъ плавится 159°—160°. Рядомъ превращеній, о чемъ подробно будетъ сообщено въ статьѣ, изъ полученной нафтеновой кислоты регенерированъ углеводородъ состава C_7H_{14}, представляющій въ главной своей части, по всей вѣроятности, диметилпентаметиленъ съ т. к. 93°—95° при $d_{4^\circ}^{22^\circ} = 0{,}7584$. Всѣ приведенныя здѣсь соединенія анализированы. Дальнѣйшее изслѣдованіе нафтеновыхъ кетоновъ, ихъ превращенія и ихъ отношеніе къ синтетическимъ циклическимъ кетонамъ у меня въ лабораторіи продолжается.

Методъ, разрабатываемый нами, позволяетъ такимъ образомъ не только извлекать нефтяные циклы изъ природной нефти, но и превращать эти циклы въ нафтеновыя кислоты.

Вопросъ объ отношеніи получаемыхъ нами кислотъ къ выдѣленнымъ изъ бакинской нефти нафтеновымъ кислотамъ составляетъ предметъ нашихъ изслѣдованій.

9) Отъ имени его-же «о циклононанонѣ». Кальви много лѣтъ тому назадъ занимался изученіемъ сухой перегонки кальціевой соли себациновой кислоты, но опредѣленныхъ продуктовъ ему не удалось выдѣлить.

Позже Петерсонъ, какъ извѣстно, нашелъ въ числѣ продуктовъ сухой перегонки кальціевой соли себациновой кислоты: пропіоновый алдегидъ, энантолъ, малыя количества бензола и твердой углеводородъ—себацинъ, вѣроятная формула котораго $C_{20}H_{18}$.

Затѣмъ Дале и Шорлеммеръ при обработкѣ себациновой кислоты ѣдкимъ баритомъ и известью получили погонъ, подобный сырому суберону, который главнымъ образомъ состоялъ изъ гептана и весьма незначительныхъ количествъ углеводорода съ точкой плавленія 41°—42°, и съ температурой кипѣнія 283°—285°, которому они даютъ формулу $C_{16}H_{32}$.

Предполагая, что въ высокихъ погонахъ продуктовъ сухой перегонки себациновой кислоты возможно ожидать образованія кольчатаго кетона съ 9 атомами угля, я подвергъ перегонкѣ 1 килограммъ себациновой кислоты въ присутствіи избытка извести (3 ч.).

Полученный перегонъ былъ обработанъ содой и изъ щелочной жидкости отогнанъ съ водянымъ паромъ. Такимъ образомъ были удалены и уплотнены вещества алдегиднаго характера. Отогнаннаго съ паромъ перегона получено 125 гр., изъ которыхъ все, что перешло до 200° при обыкновенномъ давленіи, пока оставлено. Выше кипящая часть перегнана при 14 мм. и то, что перешло отъ 87° до 110° (20 гр.), было обработано хлористоводороднымъ семикарбазидомъ. Образовавшійся семикарбазонъ отдѣленъ, промытъ отъ маслянистаго вещества, а затѣмъ въ сухомъ кристаллическомъ видѣ нагрѣтъ съ насыщеннымъ растворомъ щавелевой кислоты. Регенерированный такимъ образомъ кетонъ отогнанъ съ водянымъ паромъ и послѣ фракціонировки въ главной части перегнался при 95° — 97° (17 — 18 мм.). Составъ его отвѣчаетъ формулѣ $C_9H_{16}O$. Его удѣльный вѣсъ $d^{22°}_{4°} = 0,8665$.

Полученный кетонъ, циклононанонъ, очень медленно реагируетъ съ перманганатомъ. Запахъ его пріятный, отчасти напоминающій запахъ суберона. Семикарбазонъ его плавится около 105° и имѣетъ составъ $C_{10}H_{19}N_3O$, что доказано опредѣленіемъ азота.

Я разсчитываю перейти изъ этого кетона къ нонаметилену циклическаго строенія.

10) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и студ. Александрова — «о сильно вращающей модификаціи лѣваго пинена».— Исходнымъ матеріаломъ намъ служилъ лѣвый пиненъ, выдѣленный обыкновеннымъ пріемомъ изъ русскаго терпентиннаго масла. Константы этого пинена были: температура кипѣнія 156° — 158°; $d^{20°}_{4°} = 0,8657$, $n_{20°} = 1,4688$ и $[\alpha]_D = -52,44°$.

Желая убѣдиться, насколько этотъ пиненъ представляетъ вещество индивидуальное, мы подвергли его систематическому повторному окисленію перманганатомъ, беря окислителя каждый разъ столько, чтобы на 1 молекулу пинена приходился 1 атомъ дѣятельнаго кислорода. Оставшійся неокисленнымъ углеводородъ вновь подвергался окисленію и эта операція повторена была пять разъ, при чемъ въ послѣдній разъ, несмотря на непрерывное взбалтываніе въ теченіе многихъ часовъ, растворъ перманганата не обезцвѣтился вполнѣ.

По мѣрѣ окисленія углеводорода замѣчается бо́льшая устойчи-

вость по отношенію къ окислителю оставшейся неокисленной части взятаго пинена.

Послѣ каждой операціи окисленія вращеніе плоскости поляризаціи неокислившагося пинена непрерывно возростало и въ заключеніе былъ полученъ углеводородъ, пиненъ, обладающій слѣдующимъ свойствами: температура кипѣнія 158,5°—159°; $d^{18°}_{4°} = 0,8688$; $n_{18°} = 1,4700$. Молекулярная рефракція $= 47,72$, теорія для $C_{10}H_{16}(F) = 43,56$; $\alpha_D = -15°22'$ (для $l = 0,25$ дец.) откуда $[\alpha]_D = -70,75°$.

При обыкновенной температурѣ найденный нами пиненъ представляетъ кристаллическое вещество, плавящееся около 16°.

Съ хлористоводородной кислотой даетъ хлоргидратъ съ точкой плавленія 121°.

Съ нитрозилхлоридомъ не даетъ кристаллическаго продукта присоединенія, между тѣмъ какъ до окисленія взятый пиненъ хорошо реагировалъ съ нитрозилхлоридомъ, давая кристаллическій пиненнитрозохлоридъ. По мѣрѣ окисленія способность эта у оставшагося пинена была утрачена.

Въ связи съ работой одного изъ насъ о вліяніи двойной связи на увеличеніе оптической дѣятельности углеводородовъ, наблюденный случай высокой дѣятельности терпена съ одной двойной связью представляетъ нѣкоторый интересъ.

Е. В. Биронъ сообщаетъ:

11) Отъ имени С. М. Танатара — замѣтку «о натріевой соли надугольной кислоты». Въ 1899 году авторъ получилъ натріевую соль надугольной кислоты. Въ виду того, что соли надугольной кислоты металловъ второй группы и тяжелыхъ металловъ не получаются, авторъ считалъ тогда нерѣшеннымъ вопросъ о томъ, представляетъ-ли полученная соль настоящую соль надугольной кислоты или только двойное соединеніе, въ которомъ H_2O_2 замѣщаетъ кристаллизаціонную воду. Противъ послѣдняго воззрѣнія авторъ указывалъ, что H_2O_2 не проявляетъ способности замѣнять кристаллизаціонную воду. Въ 1901 году авторъ получилъ соединенія: $KF.H_2O_2$ и $Na_2SO_4.H_2O_2.9H_2O$. Теперь авторъ приводитъ результаты изслѣдованія распредѣленія H_2O_2 между воднымъ растворомъ соды и эфиромъ. Изъ этихъ опытовъ видно, что сода въ водномъ растворѣ связываетъ часть H_2O_2. Слѣдовательно, натріевая соль надугольной кислоты не вполнѣ гидролизирована. Степень гидролиза увеличивается съ повышеніемъ температуры и уменьшеніемъ концентраціи. Все-же и эти наблюденія не позволяютъ остановиться съ увѣренностью на опредѣленномъ взглядѣ на изслѣдуемое соединеніе Въ концѣ.

замѣтки авторъ высказываетъ предположеніе, что надугольная кислота, другія надкислоты и всѣ перекиси одинаково представляютъ высшіе окислы элементовъ.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

12) Отъ имени Н. А. Орлова — «о растворимости гипса въ присутствій хлористыхъ металловъ». Авторъ опредѣлялъ растворимость гипса въ присутствіи NaCl и $CaCl_2$ и нашелъ, что при увеличеніи содержанія въ растворѣ NaCl съ 1% до 20% растворимость гипса увеличивается почти вдвое, при увеличеніи же содержанія $CaCl_2$ съ 1% до 40% она уменьшается почти въ 10 разъ.

13) Отъ имени М. И. Коновалова и З. В. Кикиной— «нитрованіе камфана и хлоргидрата пинена». Камфанъ и хлоргидратъ пинена нитруются лишь азотной кислотой уд. в. 1,12 при 135°—140°. При этомъ получаются преимущественно вторичныя нитросоединенія состава $C_{10}H_{17}NO_2$ и $C_{10}H_{16}ClNO_2$. Изъ нихъ приготовлены соотвѣтствующіе амины. Вѣроятно, въ камфанѣ, хлоргидратѣ пинена и камфарѣ нѣтъ группы CH, связанной съ CH_3. Изслѣдованіе продолжается.

14) Отъ имени студ. В. Мухина—«опытъ полученія смазочныхъ маселъ изъ Грозненской нефти». Изслѣдуя высококипящія фракціи Грозненской нефти, авторъ приходитъ къ слѣд. заключенію: 1) Грозненская нефть даетъ хорошіе (до 50%) выходы смазочныхъ маселъ, до 18% соларовыхъ и до 10% высокихъ фракцій очень густой консистенціи; 2) способы очистки смазочныхъ и соларовыхъ маселъ— обычные и не требующіе ни особыхъ пріемовъ, ни большаго, чѣмъ въ Баку, расхода на щелочи; 3) Грозненскія масла отличаются отъ Бакинскихъ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ; по вязкости равны, если не превосходятъ Бакинскія; условія вспышки вполнѣ удовлетворительны.

15) Отъ имени ст. Г. Саломе—іодныя числа погоновъ легкой Грозненской нефти.

Удѣльный вѣсъ сырой нефти = 0,852 при 15°. Начало кипѣнія 40°. Остатокъ 58%, потери 3,5%.

Фракціи.	Іодныя чис.	% колич. фрак.	Фракціи.	Іодныя чис.	% колич. фрак.
40°— 70°	11,956	1,9	170°—180°	» »	2,4
70 — 80	» »	0,9	180 —190	» »	1,7
80 — 90	» »	1,7	190 —200	12,478	2,0
90 —100	» »	2,7	200 —210	» »	1,9
100 —110	» »	1,4	210 —220	12,827	2,4
110 —120	12,043	2,5	220 —230	» »	1,6
120 —140	» »	3,3	230 —240	» »	1,5
140 —150	12,306	2,2	240 —250	13,036	1,1
150 —170	» »	4,5	250 —260	13,349	1,2

16) Отъ имени К. В. Харичкова и студ. Л. І. Волоховича—«опытъ дробнаго осажденія высококипящихъ фракцій нефти (смазочныхъ маселъ) при помощи смѣсей амиловаго и этиловаго спирта». Ходъ работъ былъ слѣдующій. Мазутъ уд. в. 0,940, предварительно очищенный сѣрной кислотой (крѣпкой) и ѣдкимъ натромъ, растворялся въ амиловомъ спиртѣ, и затѣмъ производилось осажденіе этиловымъ. Первая фракція осаждалась 10⁰/₀ этиловаго спирта, фильтратъ 15⁰/₀ и т. д., постепенно увеличивая количество спирта на 5⁰/₀.

Послѣдняя фракція выдѣлена 35⁰/₀ этиловаго спирта. Мазута было взято 1200 гр., получилось масла 537 гр., что составляетъ 45,6⁰/₀. Въ нижеслѣдующей таблицѣ представлена градація выходовъ смазочныхъ маслъ и уд. вѣсовъ отдѣльныхъ фракцій, выдѣленныхъ холоднымъ способомъ, т. е. путемъ осажденія.

№ фракціи	Выходъ.	Уд. в.
1	15⁰/₀	0,919
2	14⁰/₀	0,9103
3	25⁰/₀	0,9077
4	30⁰/₀	0,9045
5	10⁰/₀	0,892
6	15⁰/₀	0,8873

Выдѣленіе смазочныхъ и соларовыхъ маселъ холоднымъ способомъ можетъ имѣть техническое примѣненіе, если пользоваться отбросами винокуреннаго производства (сивушными маслами), которые можно во время производства непрерывно регенерировать путемъ перегонки аппаратами Саваля и др.

17) Отъ имени А. Е. Чичибабина —«о соединеніяхъ трифенилкарбинола съ нѣкоторыми органическими основаніями». Авторомъ получены соединенія трифенилкарбинола съ хинолиномъ состава $(C_6H_5)_3COH.C_9H_7N$ и съ фенилгидразиномъ состава $(C_6H_5)_3COH.C_6H_5NH.NH_2$. Первое получается при смѣшеніи частичныхъ количествъ названныхъ соединеній, представляетъ кристаллы съ т. п. 52°, растворяется легко въ эфирѣ, спиртѣ и бензолѣ, но въ растворѣ безъ избытка хинолина непрочно. Второе соединеніе получается такъ-же; оно болѣе прочно, хорошо кристаллизуется изъ теплаго эфира или горячаго бензола; при 86° распадается на смѣсь жидкости и кристалловъ. То же соединеніе образуется при дѣйствіи избытка фенилгидразина на трифенилбромметанъ въ эфирномъ растворѣ въ присутствіи влажности.

18) Отъ имени Л. А. Чугаева — «о нитрозохлоридахъ». Вопросъ о бимолекулярной природѣ нитрозохлоридовъ, впервые поднятый

Байеромъ, недавно вновь сдѣлался предметомъ обсужденія по поводу изслѣдованій Шмидта [1]) и Пилоти [2]). Какъ извѣстно, главнымъ затрудненіемъ для точнаго опредѣленія молекулярнаго вѣса этихъ соединеній является малая растворимость ихъ въ большинствѣ такихъ ассоціированныхъ растворителей (въ водѣ, уксусной кислотѣ и пр.), которые бы позволяли опредѣлять молекулярное пониженіе точки замерзанія ихъ растворовъ при достаточно низкой температурѣ. Найденный мною недавно методъ для діагноза гидроксильныхъ группъ [3]) въ органическихъ соединеніяхъ позволяетъ дать простое рѣшеніе указаннаго вопроса.

Въ моихъ изслѣдованіяхъ надъ производными ментола мнѣ пришлось встрѣтиться съ ментеннитрозохлоридомъ. Изученіе свойствъ этого соединенія и дало мнѣ поводъ заняться ближе выясненіемъ его химической природы. Молекулярный вѣсъ, опредѣленный по Бекману въ бензольномъ растворѣ, оказался отвѣчающимъ двойной формулѣ $(C_{10}H_{18}NOCl)_2$. Но такая высокая величина могла бы зависѣть отъ присутствія въ ментеннитрозохлоридѣ гидроксильной группы

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ & & CH & & \\ & / & & \backslash & \\ H_2C & & & & CH_2 \\ | & & & & | \\ H_2C & & & & C{=}NOH \\ & \backslash & & / & \\ & & CCl & & \\ & & | & & \\ & & C_3H_7 & & \end{array}$$

. Чтобы убѣдиться, что вещество не построено по типу оксима, я изучилъ отношеніе его къ CH_3MgJ въ эфирномъ растворѣ. Выдѣленія газа при этомъ практически не произошло. Между тѣмъ рядъ опытовъ съ оксимами кетоновъ самаго разнообразнаго молекулярнаго вѣса неизмѣнно въ тѣхъ же условіяхъ приводилъ къ выдѣленію метана въ количествахъ, близкихъ къ теоретическимъ.

Сопоставляя результаты кріоскопическаго опредѣленія и отношенія ментеннитрозохлорида къ магнійіодметилу, мы приходимъ къ выводу, что справедливость бимолекулярной формулы не можетъ подлежать сомнѣнію. Аналогичные опыты и съ тѣмъ же результатомъ были произведены съ нитрозохлоридами лимонена. Имѣется

---

[1]) Berl. Ber. 35, 2323.

[2]) Ibid., 3090.

[3]) Прот. Р. Х. О. № 6, за 1902 г.

въ виду распространять ихъ и на другіе нитрозохлориды, а равно нитрозиты и нитрозаты.

По поводу моего послѣдняго сообщенія о діагнозѣ гидроксильныхъ соединеній, во избѣжаніе недоразумѣній, считаю необходимымъ замѣтить, что въ сообщеніи этомъ принципіально новымъ является собственно аналитическое примѣненіе магнійорганическихъ соединеній. Самый же фактъ разложенія ихъ нѣкоторыми гидроксилъсодержащими веществами (алкоголями, фенолами) уже установленъ прежними изслѣдователями [1]).

19) Отъ имени его же — «удобный способъ для распознаванія борнеола отъ изоборнеола». Распознаваніе этихъ двухъ столь близкихъ между собою алкоголей, изомерія которыхъ до сихъ поръ продолжаетъ оставаться загадочной, далеко еще не достаточно разработано. Въ моихъ изслѣдованіяхъ надъ производными камфоры я натолкнулся на слѣдующій весьма простой путь, ведущій къ указанной цѣли.

Если кристалликъ борнеола (0,1 гр. и даже меньше) облить въ пробиркѣ небольшимъ количествомъ (3 — 4 куб. с.) азотной кислоты уд. вѣса 1,4 и осторожно, при постоянномъ взбалтываніи, нагрѣть до 40°—50° [2]), то при этой температурѣ происходитъ обильное выдѣленіе окисловъ азота, окрашивающихъ жидкость въ оранжевый цвѣтъ и выдѣляющихся надъ ея поверхностью (весь опытъ требуетъ 2—3 минуты времени).

Въ тѣхъ же условіяхъ изоборнеолъ не выдѣляетъ окисловъ азота, а только расплывается въ слегка окрашенную жидкость. Нагрѣваніе можно довести въ этомъ случаѣ до 65°—70°, и все-таки выдѣленія бурыхъ паровъ не замѣчается. Для опытовъ служили мнѣ препараты борнеола и изоборнеола отъ Шиммеля и, сверхъ того, правый и лѣвый антиподы борнеола, очищенные по предложенному мною способу (черезъ ксантогеновый эфиръ).

Неодинаковое отношеніе борнеола и изоборнеола къ окисляющему дѣйствію азотной кислоты является новымъ доказательствомъ въ пользу структурной неидентичности этихъ алкоголей.

Въ заключеніе я хотѣлъ бы высказать еще слѣдующее соображеніе.

Жидкость, образующаяся при дѣйствіи HNO_3 на изоборнеолъ, вѣроятно, представляетъ изъ себя азотный эфиръ $C_{10}H_{17}NO_3$.

---

[1]) Tissier et Grignard. C. R. 132, 835.

[2]) Температура опредѣляется погруженнымъ въ пробирку термометромъ.

По всей вѣроятности она окажется тождественной съ веществомъ, которое получилъ Буво [1]) при дѣйствіи азотной кислоты на камфенъ. Предположеніе это я надѣюсь провѣрить въ ближайшемъ будущемъ.

20) Отъ имени его же — «нѣкоторыя данныя о дериватахъ туйона». Продолжая свои изслѣдованія надъ производными туйона авторъ установилъ между прочимъ слѣдующіе факты:

a) Подвергая туйаментолъ, алкоголь отвѣчающій изотуйону, обработкѣ Na, CS_2 и CH_3J и перегоняя полученный ксантогеновый эфиръ, удалось получить углеводородъ $C_{10}H_{18}$ — туйаментенъ, со слѣдующими свойствами: т. к. 157—159°, $d^{20}_4 = 0{,}8046$; $n^{20}_D = 1{,}44591$. Отсюда $MR = 45{,}74$ вмѣсто 45,63. Углеводородъ оптически недѣятеленъ. Точка кипѣнія его и отчасти удѣльный вѣсъ указываютъ на то, что мы имѣемъ дѣло съ дериватомъ пентаметилена, а именно, если принять формулу Земмлера, съ типомъ строенія:

```
              CH3
               |
               C
             /   \\
   CH3—HC          CH
        |          |
        HC   —    CH2
        |
       C3H7
```

Туйаментенъ даетъ кристаллическій нитрозохлоридъ (ближе еще не изслѣдованный) — обстоятельство, которое также стоитъ въ согласіи съ приведенной формулой.

b) Изслѣдованіе туйена, описаннаго авторомъ [2]) бициклическаго терпена, показало что при нагрѣваніи до 250° (10 час.) [3]) съ нимъ не происходитъ сколько-нибудь значительнаго измѣненія. Только при 300° — 310° (10 час.) туйенъ изомеризуется въ терпенъ съ т. к. около 172°, дающій реакціи бициклическаго изотуйена и имѣющій $d^{20}_4 = 0{,}8303$.

Кромѣ того образуются продукты полимеризаціи и горючій газъ (вѣроятно пропиленъ). Слѣдовательно часть углеводорода подвергается распаденію при этой высокой температурѣ. Далѣе было изслѣдовано отношеніе туйена къ бромистоводородной кислотѣ. Опытъ былъ воспроизведенъ въ уксуснокисломъ растворѣ, содержавшемъ большой избытокъ HBr, при сильномъ охлажденіи. Получилась смѣсь

[1]) Bul. Soc. chim. [3] **23**, p. 535.
[2]) Berl. Ber. **33**, 3118; **34**, 2276,
[3]) Въ атмосферѣ угольной кислоты.

жидкаго и кристаллическаго бромопродукта. Послѣдній обладалъ составомъ $C_{10}H_{16}.2HBr$ и имѣлъ т. пл. 58°—59°. (Опытъ былъ повторенъ два раза съ тѣмъ же результатомъ).

Дальнѣйшія изслѣдованія (отщепленіе HBr и изученіе результирующаго терпена) должны будутъ рѣшить вопросъ, идентиченъ ли этотъ продуктъ съ дибромгидратомъ дипентена [1]), или представляетъ его изомеръ, напр. такого строенія:

```
CH3—C.Br
   /  \
H2C    CH2
 |      |
H2C    CH2
   \  /
    CBr
     |
CH3—CH—CH3
```
.

21) Отъ имени И. В. Шиндельмейзера — «замѣтка къ способу полученія камфары изъ пинена дѣйствіемъ щавелевой кислоты». При обработкѣ пинена щавелевой кислотой получается, какъ и у Бушарда-Лафона, Рейхлера, Бертрама-Вальбаума и И. Л. Кондакова, не камфора, а эфиры оптически недѣятельнаго борнеола. Выгоднѣе получать борнеолъ, а слѣдовательно и камфору изъ ацетата борнеола (36% — 50%), получаемаго изъ масла сибирской пихты — весьма дешеваго продукта.

22) Отъ имени М. И. Коновалова и студ. Финогѣева — «о дѣйствіи бромистаго алюминія на кетоны». Дѣйствуя бромистымъ этиломъ и бромистымъ алюминіемъ на ацетофенонъ, авторы получили кетонъ состава $C_6H_5—C(CH_3)=CH—CO—C_6H_5$. Бромистый этилъ участія въ реакціи не принимаетъ, а только умѣряетъ ее. Рядомъ съ этимъ кетономъ, при малыхъ количествахъ бромистаго этила, получается симметрическій трифенилбензолъ, т. е. подъ вліяніемъ $AlBr_3$ происходитъ уплотненіе ацетофенона.

Полученъ отчетъ о дѣятельности Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества любителей естествознанія, антропологіи и этнографіи за 1901 — 1902 г. и протоколъ 102-го засѣданія вышеназваннаго Отдѣленія, содержащій сообщенія А. П. Сабанѣева и Вл. В. Марковникова.

---

[1]) Интересно сопоставить полученный мною результатъ съ наблюденіемъ Кондакова, согласно которому дибромгидратъ дипентена образуется черезъ присоединеніе HBr къ смѣси терпеновъ, образующихся при отщепленіи HCl изъ хлористаго туйила (къ сожалѣнію я могъ ознакомиться съ работой Кондакова только по реферату въ Chem. Centralblatt).

*

Изъ химической лабораторіи Электротехническаго Института Императора Александра III.

О сплавахъ ртути.

Н. Пушина.

Несмотря на довольно обширную литературу по вопросу о сплавахъ ртути съ другими металлами, химическая природа этихъ сплавовъ до сихъ поръ еще остается не вполнѣ выясненной. Правда, для щелочныхъ амальгамъ, благодаря работамъ Мерца и Вейта [1]), Бертло [2]), Мея [3]), Керпа [4]), недавней работѣ проф. Курнакова [5]) и мног. др., въ настоящее время можно считать съ несомнѣнностью доказаннымъ, что онѣ представляютъ цѣлый рядъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Не вдаваясь въ подробности вышеупомянутыхъ работъ, укажемъ только, что высказанныя въ нихъ предположенія о существованіи опредѣленныхъ химическихъ соединеній между ртутью и щелочными металлами покоится на весьма вѣскихъ соображеніяхъ, и что различные авторы довольно согласно указываютъ даже составъ этихъ соединеній. Такимъ образомъ установлены напр.

$$\left.\begin{matrix}Li\\Na\\K\end{matrix}\right\} Hg_5 \qquad \left.\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right\} Hg_2 \qquad \left.\begin{matrix}Li\\Na\\K\end{matrix}\right\} Hg \text{ и др.}$$

Совсѣмъ въ иномъ положеніи находится вопросъ о сплавахъ ртути съ тяжелыми металлами. И здѣсь, правда, указано не мало опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Но, во-первыхъ, составъ этихъ соединеній разными авторами указывается уже весьма различно—часто несмотря на одни и тѣ же методы изслѣдованія. Во-вторыхъ, многіе извѣстные уже изъ прежнихъ работъ факты, разсматриваемые теперь съ точки зрѣнія ученія о фазахъ и тѣхъ

---

1) Merz und Weith, Berl. Ber. 14, 1438, (*1881*).

2) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) 18, 433, 442, (*1879*).

3) Maey, Z. ph. Ch., 29, 119 (*1899*).

4) Kerp, Z. f. an. Ch. 17, 284, (*1898*).

5) Курнаковъ, Ж. Р. Х. О. 31, 927 (*1899*); Z. an. Ch. 23, 439.

принциповъ, которые установились по вопросу о сплавахъ въ послѣднее десятилѣтіе, невольно наводятъ на сомнѣніе въ полномъ соотвѣтствіи выводовъ изъ этихъ работъ съ дѣйствительнымъ положеніемъ вещей. Въ виду того, что настоящее изслѣдованіе и посвящено выясненію химической природы сплавовъ ртути съ тяжелыми металлами, и что результаты, къ которымъ оно привело, прямо противорѣчатъ утвержденіямъ нѣкоторыхъ прежнихъ изслѣдователей, намъ казалось небезполезнымъ привести здѣсь сначала то, что уже сдѣлано по этому вопросу до настоящаго времени.

Еще въ 1848 году Круквитъ [1]), приготовлявшій свои амальгамы вливаніемъ въ нагрѣтую ртуть расплавленныхъ металловъ, указалъ, что отжимая жидкую часть сквозь замшу, можно получить соединенія:

$AuHg_4$, $AgHg_4$, $BiHg$, $PbHg$, Cd_2Hg_5, Sn_5Hg_3, Hg_2Zn_3(?)
$Ag\,Hg_3$
$Ag\,Hg_2$
Ag_5Hg_{16}

Джоуль [2]) (1850 г.) раствореніемъ Zn и Pb въ ртути и отжиманіемъ избыточной ртути получилъ соединенія $HgZn_2$ и $HgPb_2$ [3]); кромѣ того электролитически—Hg_3Pb_2.

Бауеръ [4]) (1871 г.) обработывалъ уксусной кислотой и затѣмъ угольной сплавъ 2 ч. Pb и 1 ч. Hg; анализируя оставшуюся часть онъ доказалъ существованіе опредѣленнаго химическаго соединенія Hg_3Pb_2 [5]).

Де Суза [6]) нагрѣвалъ амальгамы въ парахъ сѣры, ртути и дифениламина. Считая неулетучивавшуюся при этомъ ртуть хими-

---

[1]) Crookewitt, Journal f. pract. Chem. (*1848*) 45, p. 87; Jahresber. *1847/48*, 393.

[2]) Joule, Soc. (2) 1, 378; Chem. Gaz. 339 (*1850*); Dammer т. II, 2 стр. 939—940.

[3]) Для полученія соединенія $HgPb_2$ Джоуль совѣтуетъ *отжимать* амальгаму *умѣренно*. Ibid.

[4]) Bauer, Berl. Ber. 4, (*1871*), p. 449.

[5]) Нельзя не указать здѣсь на аналогичный фактъ для сплавовъ Ag+Au, гдѣ многими изслѣдователями доказано наоборотъ отсутствіе опредѣленныхъ химическихъ соединеній: азотная кислота, легко растворяющая серебро, въ сплавахъ его съ золотомъ растворяетъ его тѣмъ труднѣе, чѣмъ больше въ сплавѣ золота; наконецъ въ сплавахъ, заключающихъ золота болѣе 30%, серебро уже трудно поддается дѣйствію азотной кислоты (Behrens, Mikroskop. Gefüge d. Metall. u. Legir. p. 41).

[6]) De-Souza, Berl. Ber. *1875*, p. 1616; Ibid. *1876*, p. 1050.

чески соединенною, онъ получилъ опредѣленныя химическія соединенія слѣдующаго состава:

Au_9Hg, $Ag_{13}Hg$, $Cu_{16}Hg$, Pb_8Hg, K_2Hg, Na_3Hg [1])
Au_8Hg $Ag_{11}Hg$ $Cu_{14}Hg$
Ag_8Hg

Е. Видеманъ [2]), замѣтивъ нѣкоторыя неправильности въ ходѣ охлажденія амальгамъ $HgSn$ и $HgSn_2$, заключилъ отсюда что Sn и Hg должны давать опредѣленное химическое соединеніе.

Точно также К. Веберъ [3]) считаетъ за опредѣленное химическое соединеніе 12% оловянную амальгаму (слѣд. $SnHg_5$), такъ какъ она при 80° даетъ скачекъ въ электропроводности [4]).

Съ другой стороны Шюцъ [5]), изслѣдуя удѣльную теплоту амальгамъ и ходъ ихъ затвердѣванія и плавленія, заключилъ, что Zn и Pb вѣроятнѣе всего даютъ со ртутью опредѣленныя химическія соединенія, а именно Zn_2Hg и Pb_7Hg_2 (или Pb_6Hg_2). Олово же, по его мнѣнію, никакихъ опредѣленныхъ соединеній со ртутью не даетъ.

Для кадміевыхъ амальгамъ имѣется очень интересное указаніе Штромейера [6]), что амальгама Hg_2Cd (опред. хим. соедин.) обладаетъ удѣльнымъ вѣсомъ бо́льшимъ даже, чѣмъ сама ртуть.

Однако Шуманнъ [7]), пытавшійся провѣрить это указаніе, не

---

[1]) Однако Мерцъ и Вейтъ (Berl. Ber. 1438, *1881*) повторяя въ 1881 году работу де Суза, пришли къ нѣсколько инымъ результатамъ. Именно, они показали, что при достаточно долгомъ нагрѣваніи сплавы ртути съ Cu, Zn, Pb, Cd, Bi, Sn теряютъ свою ртуть сполна уже при температурѣ кипѣнія ртути; сплавы ртути съ Au и Ag удерживаютъ ничтожнѣйшіе слѣды ртути и только амальгамы калія и натрія даже въ парахъ сѣры удерживаютъ большую часть бывшей въ ней ртути—до 80 — 90%. Отсюда авторы заключаютъ, что только щелочныя амальгамы представляютъ изъ себя несомнѣнныя химическія соединенія. Что же касается остальныхъ изслѣдованныхъ ими амальгамъ, то, оставляя вопросъ объ ихъ природѣ открытымъ, они все же высказываютъ сомнѣніе въ существованіи среди нихъ опредѣленныхъ соединеній.

[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 3, p. 237, *1878*.

[3]) C. L. Weber, Wied. Ann. 23, p. 447, *1884*.

[4]) Нельзя не указать здѣсь, что, какъ видно будетъ изъ помѣщенныхъ далѣе въ моей работѣ таблицъ плавкости, для 12% оловянной амальгамы какъ разъ около 80° лежитъ точка перехода ея изъ жидкаго состоянія въ твердое; возможно поэтому, что скачекъ въ электропроводности долженъ быть объясненъ причинами не химическаго, а физическаго характера.

[5]) Schüz, Wied. Ann. **46**, p. 177, *1892*.

[6]) См. Schumann, Wied. Ann. **43**, (*1891*) p. 105, также Michaelis. Anorgan. Chem. 3, p. 1157.

[7]) Schumann, Wied. Ann. 43 (*1891*), p. 101.

могъ его подтвердить; съ своей стороны, изслѣдуя дилатометромъ измѣненіе объема свинцовыхъ амальгамъ при нагрѣваніи и охлажденіи, онъ приходитъ, повидимому, къ заключенію о существованіи соединеній HgPb, HgCu, HgCd, Hg_2Cd, Hg_5Cd_2.

Въ 1893/4 годахъ Бахметьевъ [1]), изучавшій удѣльную теплоту и термоэлектрическія свойства висмутовой амальгамы, указалъ на существованіе соединенія $BiHg_{38}$ (или $BiHg_{40}$), а для кадміевыхъ амальгамъ (изучались удѣльный вѣсъ и коэффиціентъ расширенія) имъ указаны соединенія Hg_3Cd_4 и Hg_4Cd.

Наконецъ въ 1900 году Керпъ и Бёттгеръ [2]) дѣлая анализы твердыхъ фазъ различныхъ амальгамъ (жидкія фазы отсасывались) въ числѣ другихъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній указали также соединеніе для кадмія—Cd_2Hg_7 [3]).

Даже изъ этого весьма краткаго перечня уже видно, какъ велико количество опредѣленныхъ химическихъ соединеній, указанныхъ различными изслѣдователями для сплавовъ ртути съ Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag, Au; именно:

Au	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Pb	Bi
$AuHg_4$	$AgHg_4$	$Cu_{14}Hg$	Zn_2Hg	$CdHg_4$	$SnHg_5$(?)	$PbHg_2$	$BiHg_{38}$
Au_8Hg	$AgHg_3$	$Cu_{16}Hg$	Zn_3Hg_2	Cd_2Hg_7	Sn_3Hg_5	PbHg	Bi_2Hg
Au_9Hg	$AgHg_2$			Cd_2Hg_5	SnHg или Sn_2Hg (?)	Pb_2Hg_3	
	Ag_5Hg_{16}			$CdHg_2$		Pb_2Hg	
	Ag_8Hg			Cd_4Hg_3		Pb_6Hg_2	
	$Ag_{11}Hg$					Pb_8Hg	
	$Ag_{13}Hg$						

[1]) Бахметьевъ, Ж. Р. Х. О. физ. отд., т. 25 (*1893*), стр. 115 и 253; физ. отд. т. 26. (*1894*), стр 265.

[2]) Kerp u. Böttger, Z. an. Ch. 25, (*1900*) p. 1.

[3]) Существованіе этого соединенія, правда, врядъ ли можно считать вполнѣ установленнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, если разсмотрѣть приложенную въ работѣ Керпа и Беттгера таблицу и графику и если изъ 2-хъ анализовъ, приводимыхъ ими для опытовъ при 0°, выбрать не 13,30% (опытъ длился 24 часа), а 12,50% (опытъ длился 60 часовъ), то нельзя будетъ уже вполнѣ увѣренно проводить прямую линію для твердой фазы, какъ это дѣлаютъ авторы, а придется скорѣе допустить, что вся изслѣдованная ими область твердой фазы носитъ характеръ ломанной линіи.

Какъ ни внушительна предыдущая таблица, ея значеніе должно все же нѣсколько умалиться, независимо отъ причинъ ранѣе приведенныхъ, если обратить вниманіе на работу Мацотто [1]) (1892—93 гг.), въ которой онъ между прочимъ указываетъ, что у Pb, Sn и Cd амальгамъ во время ихъ затвердѣванія температура падаетъ постепенно и выше $+20°$ нѣтъ опредѣленной точки затвердѣванія.

Этотъ же фактъ былъ подтвержденъ экспериментально и цитированнымъ выше Бахметьевымъ, упустившимъ, очевидно, изъ виду внутреннее значеніе явленія.

Укажу, кромѣ того, на недавнюю работу Рихардса и Льюиса [2]), которымъ пришлось изслѣдовать электровозбудительную силу между насыщенной металломъ амальгамой цинка и кадмія и чистыми металлами, — электровозбудительная сила оказалась весьма незначительной.

Оба эти факта довольно плохо согласуются съ представленіемъ объ опредѣленныхъ химическихъ соединеніяхъ между ртутью и и названными металлами. Являлась поэтому необходимость вновь поставить на разрѣшеніе вопросъ о томъ, существуютъ ли вообще опредѣленныя химическія соединенія между ртутью и тяжелыми металлами, и если существуютъ, то какія именно. Подойти къ рѣшенію вопроса можно было либо прямымъ путемъ—аналитическимъ, отсасывая жидкую фазу и анализируя твердую, либо косвеннымъ путемъ—приложеніемъ методовъ физико-химическихъ. Отъ перваго метода, аналитическаго, казалось бы наиболѣе естественнаго, пришлось однако отказаться въ силу экспериментальныхъ трудностей, признаваемыхъ всѣми изслѣдователями, пытавшимися приложить его къ амальгамамъ. Такъ Оггъ [3]) говоритъ: «Ртуть плотно пристаетъ къ амальгамѣ и фильтрованіемъ невозможно отдѣлить амальгаму отъ избыточной ртути». Точно также Керпъ и Бёттгеръ, изслѣдователи, много поработавшіе съ амальгамами, говорятъ: «Кристаллическія амальгамы при отсасываніи отъ нихъ жидкой части,— даже при очень сильномъ отжиманіи — обладаютъ въ столь необыкновенной степени способностью крѣпко удерживать въ себѣ жидкій растворъ или ртуть, что только въ рѣдкихъ случаяхъ

---

[1]) Mazotto, Estratto d. Atti d. Istituto Veneto, 4, ser. [7], (*1892—93*) p.p. 1311 и 1527. Refer. Z. ph. Ch., 13, 572, (*1894*).

[2]) Richards and Lewis, Zeit. f. phys. Chem. 28; (*1899*) 1.

[3]) Ogg., Z. ph. Ch., 27, 301, *1898*.

удается освободить ихъ въ достаточной степени отъ маточнаго раствора — обстоятельство, которое особенно при высокомъ удѣльномъ вѣсѣ ртути, подрываетъ всякое довѣріе къ даннымъ анализа [1]). Изъ методовъ же физико-химическихъ, примѣняемыхъ въ настоящее время для изслѣдованія сплавовъ, наиболѣе точными и въ то же время наиболѣе чувствительными безъ сомнѣнія слѣдуетъ признать:

1) Методъ опредѣленія кривой плавкости; 2) методъ изслѣдованія микроструктуры; 3) методъ опредѣленія электровозбудительной силы. Всѣ они съ большимъ успѣхомъ примѣнялись уже цѣлымъ рядомъ изслѣдователей, какъ Ле-Шателье, Готье, Шарпи, Гейкокъ и Невилль, Курнаковъ, Лори, Гершковичъ и друг. Эти-то методы и примѣнены были для рѣшенія интересующаго насъ вопроса.

Глава I.

О плавкости сплавовъ ртути съ Zn, Cd, Bi, Pb и Sn.

Прежде, чѣмъ приступить къ анализу кривыхъ плавкости, полученныхъ для сплавовъ съ Zn, Cd, Bi, Pb и Sn, напомню въ двухъ словахъ тѣ общія соображенія, которыя кладутся въ основу при сужденіи о природѣ веществъ на основаніи ихъ кривыхъ плавкости.

Если мы два тѣла *A* и *B* будемъ сплавлять другъ съ другомъ въ разныхъ пропорціяхъ и затѣмъ, охлаждая сплавы, будемъ наблюдать температуры ихъ замерзанія, то откладывая процентное содержаніе компонентовъ на оси абсциссъ, а температуры замерзанія на оси ординатъ, мы построимъ кривыя плавкости, которыя, въ зависимости отъ различныхъ отношеній обоихъ тѣлъ другъ къ другу въ твердой фазѣ, могутъ имѣть различныя формы. Можно отличить 3 главныхъ типа.

1) Оба тѣла *A* и *B* химически другъ на друга не дѣйствуютъ и при застываніи выдѣляются изъ сплава независимо другъ отъ друга—въ этомъ случаѣ кривыя плавкости представляются въ видѣ двухъ прямыхъ линій, пересѣкающихся въ точкѣ (эвтектической), лежащей ниже точекъ плавленія каждаго изъ компонентовъ.

---

[1]) Этимъ и объясняются, вѣроятно, такіе факты, какъ полученіе при одномъ и томъ же методѣ работы Круквитомъ соединенія Hg_2Zn_3, а Джоулемъ $HgZn_2$ (разница 6,6°/$_0$).

2) Два тѣла химически дѣйствуютъ другъ на друга; въ такомъ случаѣ они вымерзаютъ изъ раствора вмѣстѣ, образуя опредѣленное химическое соединеніе, или же

3) смѣшанные кристаллы.

Въ случаѣ опредѣленнаго химическаго соединенія кривая плавкость, въ простѣйшемъ случаѣ начинаясь у точки плавленія, напр., тѣла *A*, идетъ вверхъ, образуетъ максимумъ, соотвѣтствующій температурѣ плавленія опредѣленнаго соединенія, а затѣмъ спускается вновь до точки плавленія тѣла *B*.

Таковъ, именно, характеръ кривой у сплавовъ *d* и *l* карвоксимовъ [1]) (рис. 1 табл. X). Надо, впрочемъ, сознаться, что въ такомъ простомъ видѣ кривая представляется весьма рѣдко. Въ большинствѣ случаевъ мы встрѣчаемся съ комбинаціями изъ одного или нѣсколькихъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній и растворовъ ихъ другъ въ другѣ и въ тѣлахъ *A* и *B*.

Прекрасной иллюстраціей могутъ служить сплавы натрія и калія со ртутью и съ талліемъ [2]), точно также изслѣдованные Гейкокомъ и Невиллемъ сплавы золота съ алюминіемъ [3]). Напомнимъ здѣсь, что какъ эвтектическія, такъ и переходныя точки (рис. 2 табл. X, точки *A*, *B*, *C*, *E*, *F*, *H*) суть точки для кривой въ высокой степени характерныя, отличающіяся отъ всѣхъ другихъ точекъ кривой тѣмъ, что сплавъ, соотвѣтствующій тому процентному отношенію компонентовъ, которое указывается эвтектической или переходной точкой, плавится и затвердѣваетъ весь или въ послѣднемъ случаѣ почти весь при одной температурѣ, чего не наблюдается ни въ какихъ другихъ точкахъ кривой, кромѣ, конечно, *A* и *B* да максимумовъ кривыхъ, гдѣ мы имѣемъ опредѣленныя химическія соединенія.

Наконецъ, когда тѣла *A* и *B* даютъ другъ съ другомъ смѣшанные кристаллы, то точки плавленія смѣсей лежатъ на прямой, соединяющей точки плавленія тѣлъ составляющихъ, при чемъ въ большинствѣ случаевъ прямая эта является нѣсколько изогнутой вверхъ или внизъ.

Отличіемъ кривыхъ этого рода отъ кривыхъ первыхъ 2-хъ типовъ

---

[1]) Adriani. Z. ph. Ch. 33 (*1900*) p. 469.

[2]) Курнаковъ, Ж. Р. Х. О. 31 (*1899*) 927; Z. an. Ch. 23. 439. Курнаковъ и Пушинъ, Ж. Р. Х. О. 33 (*1901*) 565; Z. an. Ch. 30, 109, 1902.

[3]) Heycock and Newille, Philos Transact. of the R. Soc. of London vol. 194, p. 201—232; Vol. 71 (*1897*) p. 407.

естественно является отсутствіе характерныхъ эвтектическихъ и переходныхъ точекъ.

Указанные только что типы кривыхъ представляютъ, очевидно, только главныя и самыя простыя изъ комбинацій, возможныхъ въ бинарныхъ системахъ, такъ какъ часто на одной и той же парѣ приходится имѣть дѣло съ сочетаніями нѣсколькихъ типовъ. Но какова бы ни была форма кривой, она всегда будетъ соотвѣтствовать одному общему принципу, установленному за послѣдніе годы съ несомнѣнною точностью, согласно которому кривая плавкости бинарной системы состоитъ изъ столькихъ вѣтвей, сколько отдѣльныхъ химически самостоятельныхъ индивидуумовъ данная система можетъ выдѣлить, безразлично, будутъ ли эти индивидуумы опредѣленными соединеніями, простыми тѣлами или даже аллотропическими видоизмѣненіями простыхъ тѣлъ.

Сказаннаго, хотя бы только и въ общихъ чертахъ, можно полагать достаточнымъ для выясненія природы и ртутныхъ сплавовъ, а потому, не останавливаясь на описаніи ихъ внѣшняго вида и ихъ свойствъ, подробно описанныхъ уже различными авторами, переходимъ прямо къ интересующему насъ вопросу.

Сплавы Hg съ Sn, Bi, Cd, Pb, Zn приготовлялись или раствореніемъ въ слегка нагрѣтой ртути соотвѣтственнаго металла или вливаніемъ въ расплавленный металлъ ртути. Чтобы сплавъ охлаждался возможно медленнѣе и равномѣрнѣе, тигель, вдѣланный въ азбестовый картонъ, помѣщался внутри глинянаго цилиндра, въ днѣ котораго находилось отверстіе для горѣлки. Во время охлажденія отверстіе затыкалось азбестомъ, чтобы затруднить циркуляцію нагрѣтаго воздуха внутри цилиндра. Сверху глиняный цилиндръ закрывался азбестовымъ кружкомъ, а тигель крышкой съ отверстіемъ для термометра, который дѣленъ былъ на $^1/_2$°, что давало возможность отсчитывать температуру съ точностью до $^1/_4$°. Для предохраненія сплавовъ отъ окисленія, они во все время работы сохранялись подъ слоемъ параффина или жидкаго вазелина.

Въ помѣщенныхъ ниже таблицахъ 1—5 сведены данныя, полученныя по методу плавкости для сплавовъ Hg съ Sn, Bi, Cd, Pb и Zn.

Таблица 1.

Сплавы ртути съ оловомъ.

№ опыта.	1. Содержаніе Hg въ ат. °/₀.	2. Температуры выдѣленія первыхъ кристалловъ.	Примѣчанія.
	Темпер. плавл. Sn = 231°,5		
1	0,7	229°,4	Атомное пониженіе = 3,0
2	1,7	227°	» » = 2,7
3	3,0	224°	» » = 2,6
4	4,8	221°	
5	6,3	218°,25	» » = 2,2
6	7,8	215°,5	
7	10,0	211°,75	» » = 2,2
8	12,1	207°,5	
9	16,2	199°,75	
10	20,0	192°,5	
11	23,5	185°,25	
12	26,4	180°	Теоретическое атомное пониженіе олова равно $\frac{0,0198 \times (504,5)^2}{13,314 \times 118,5} = 3,2.$
13	30,9	170°,5	
14	33,2	166°	
15	36,2	159°,25	
16	40,0	152°	
17	45,7	140°,5	
18	50,0	132°,25	
19	54,6	122,75°	
20	58,2	117°,5	
21	60,1	114°	
22	63,8	108°,	
23	66,7	105°	
24	68,2	102°	
25	69,2	101°,5	
26	71,5	98°	
27	73,3	97°	
28	74,6	93°,5	
29	80,0	88°,75	
30	87,4	81°,5	
31	91,5	около 75°	
32	93,2	» 72°	
33	94,6	» 65°	
34	97,4	» 45°	
35	99,2	ниже 25°	

Таблица 2.

Сплавы ртути съ висмутомъ.

№ опыта.	1. Содержаніе ртути въ ат. $^0/_0$.	2. Температуры выдѣленія первыхъ кристалловъ.	Примѣчанія.
	Температура плавленія Bi=267,5°		
1	2,7	261°,75	Атомное пониженіе=2,2.
2	6,2	254°	» » =2,3.
3	10,0	245°	
4	12,1	240°,5	
5	15,7	233°	
6	20,0	224°	
7	22,3	219°,25	
8	25,0	213°,25	
9	28,9	205°	
10	33,3	195°,75	Теоретическое атомное пониженіе висмута равно
11	36,3	189°,5	$\frac{0,0198 \times (540,5)^2}{12,5 \times 208,5} = 2,22.$
12	40,0	182°,0	
13	45,0	169°,5	
14	50,0	156°,75	
15	56,0	142°,75	
16	60,0	133°,75	
17	64,2	125°,0	
18	66,7	117°,25	
19	68,6	113°,0	
20	73,0	104°,5	
21	76,2	98°,0	
22	79,4	90°,0	
23	83,7	81°,75	
24	89,4	68°	
25	93,3	56°	
26	95,8	около 44°	
27	97,5	» 32°	
28	98,6	» +18°	

Таблица 3.

Сплавы ртути со свинцомъ.

№ опыта.	1. Содержаніе ртути въ ат. %.	2. Температура выдѣленія первыхъ кристалловъ.	Примѣчанія.
Темпер. плавл. Pb = 327°,75			
1	2,6	318°,5	Атомное пониженіе = 3,6
2	6,3	305°,25	» » = 3,8
3	11,0	288°	При 225°—220° сплавъноcитъ еще характеръ кашицы. Окончательное его застываніе —ниже 215°—210°.
4	16,6	267°,5	
5	22,6	247°	
6	24,5	241°	При 205° сплавъ носитъ еще характеръ кашицы. Окончательное его застываніе—ниже 195°—190°.
7	27,0	232°	
8	29,9	222°,75	При 175°—170° сплавъ носитъ еще характеръ кашицы. Окончательное его застываніе —ниже 150°.
9	33,33	212°	
10	35,8	204°	
11	39,8	191°,5	
12	40,6	189°,5	
13	44,1	179°	
14	46,2	около 174°	Теоретическое атомное пониженіе свинца равно $\frac{0,0198 \times (600,75)^2}{5,858 \times 206,9} = 5,9.$
15	50,0	162°,5	
16	52,6	155°,5	
17	54,7	149°,5	
18	60,0	137°	
19	63,5	129°,5	
20	66,7	123°,5	
21	68,4	120°,25	
22	70,8	116°,75	
23	75,0	110°,5	
24	79,9	104°,5	
25	83,0	101°	
26	86,4	96°,75	
27	89,7	90°,75	
28	92,7	около 84°	
29	95,0	» 71°	
30	96,7	» 50°	
31	98,2	ниже 23°	

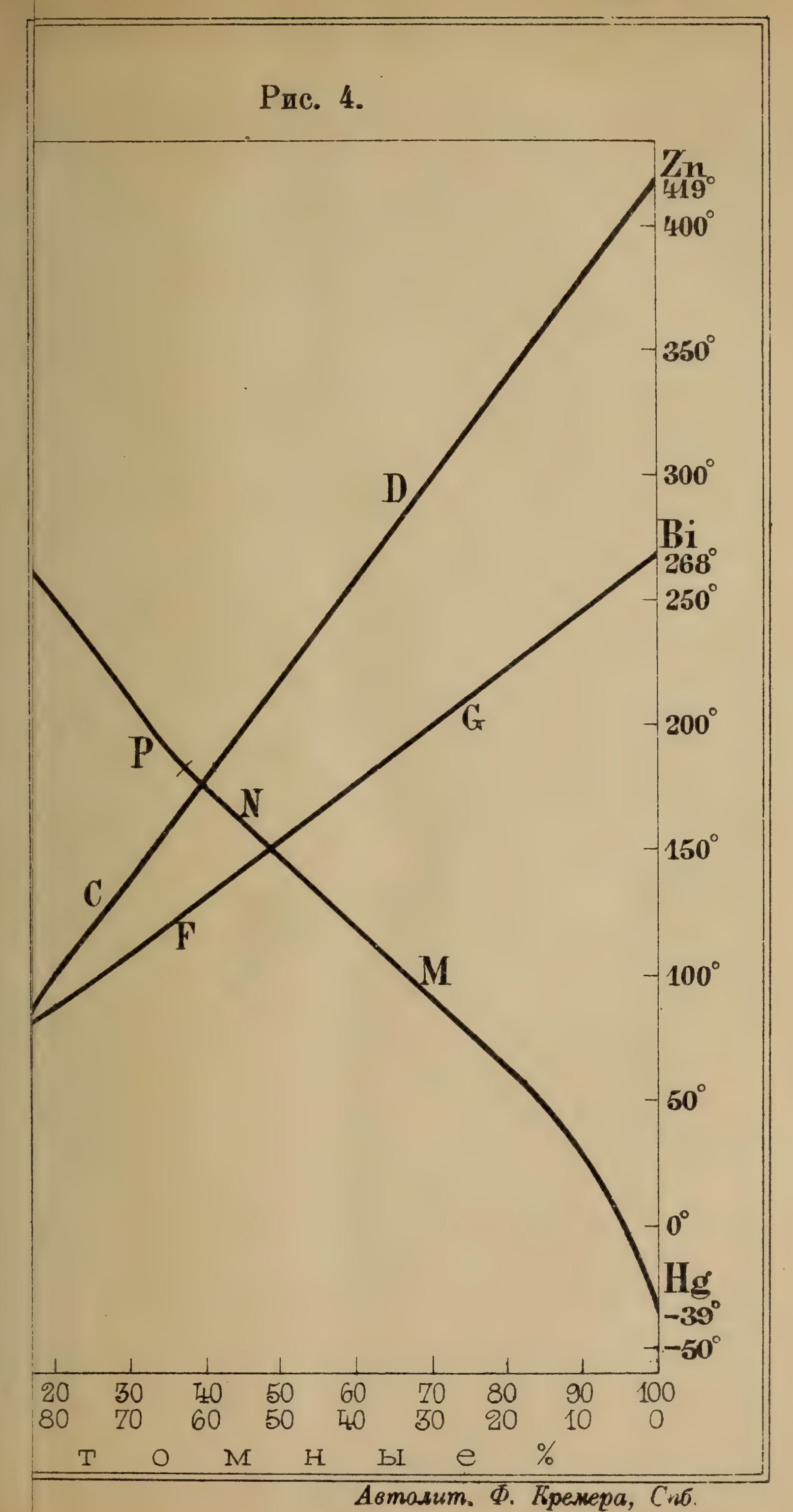
Т а б л и ц а 4.
Сплавы ртути съ кадміемъ.

№ опыта.	1. Содержаніе ртути въ ат. $^0/_0$.	2. Температура выдѣленія первыхъ кристалловъ.	П р и м ѣ ч а н і я.
Темпер. плавл. Cd = 321°,25			
1	1,7	316°,25	Атомное пониженіе = 2,9
2	3,8	310°	» » = 3,0
3	7,8	297°	
4	12,5	281°	
5	17,7	261°,75	
6	22,6	243°,5	
7	28,0	222°	
8	30,4	212°,75	
9	31,6	207°,5	Температура выдѣленія первыхъ кристалловъ выражена слабо. (9–14)
10	33,3	200°	
11	33,5	199°,25	
12	34,3	196°	
13	35,3	192°	
14	36,4	187°	
15	37,5	183,°75	Температура выдѣленія первыхъ кристалловъ выражена очень рѣзко. (15–19)
16	38,4	181°	
17	38,9	179°	
18	39,4	178°	
19	40,0	176°,5	
20	43,4	166°,5	
21	47,7	154°,5	
22	51,8	143°,75	
23	56,8	129°,5	Теоретическое атомное пониженіе кадмія равно $\frac{0,0198 \times (594,25)^2}{112 \times 13,66} = 4,6.$
24	62,3	114°,5	
25	66,6	102°,5	
26	71,2	89°,25	
27	75,0	78°,25	
28	77,5	70°,50	
29	80,0	62°,5	
30	83,4	51°,25	
31	86,4	40°,5	
32	88,9	31°	
33	92,8	+ 12°,5	
34	95,8	— 6°	
35	96,6	— 11°	

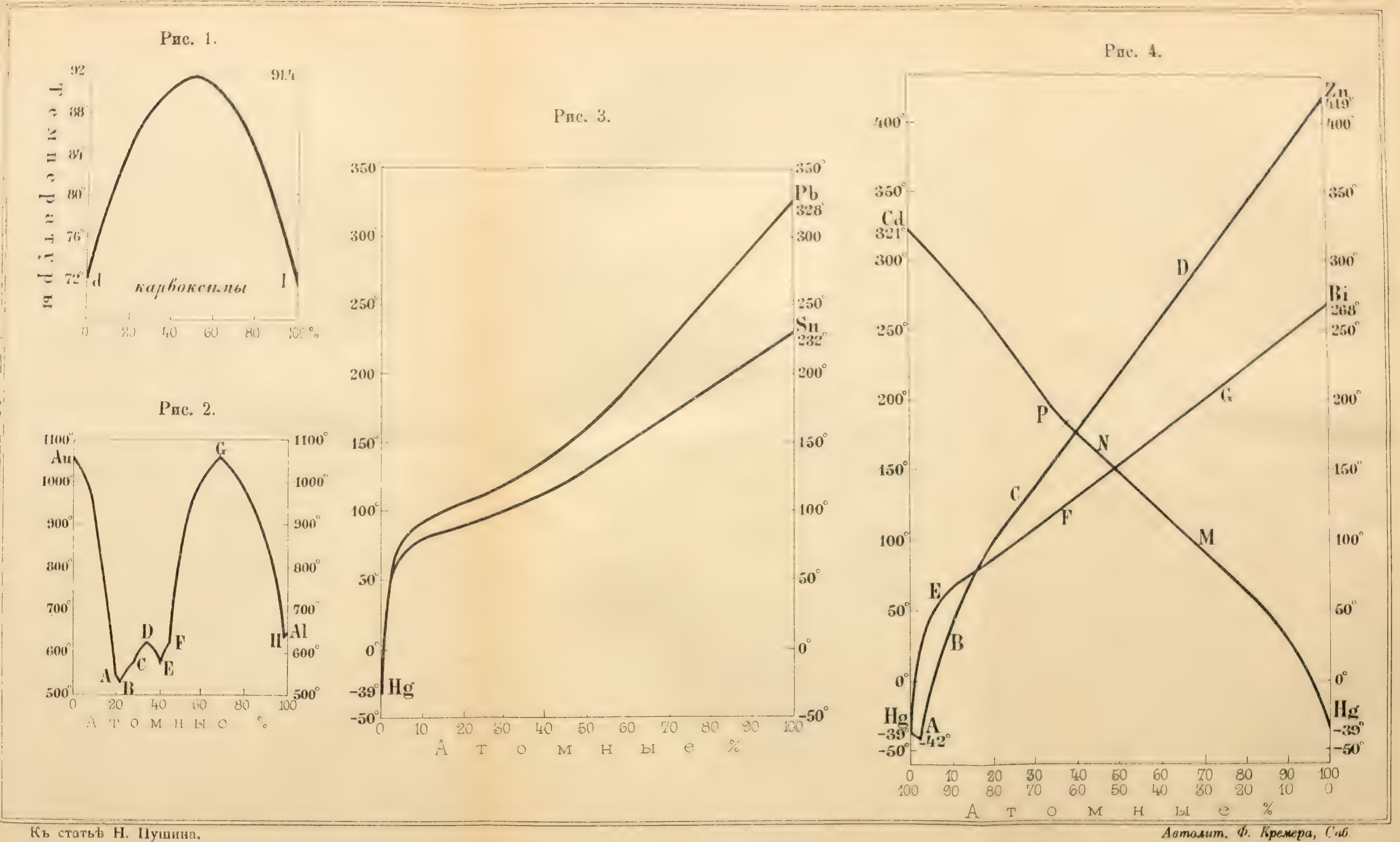
Таблица 5.

Сплавы ртути съ цинкомъ.

№ опыта.	1. Содержаніе ртути въ ат. %.	2. Температура выдѣленія первыхъ кристалловъ.	Примѣчанія.
Темпер. плавл. Zn = 419°			
1	5,1	396°	Атомное пониженіе = 4,7
2	10,6	372°	» » = 5,0
3	15,1	354°	» » = 5,1
4	17,5	342°,5	
5	20,4	334°	Теоретическое атомное пониженіе цинка равно $\frac{0,0198 \times 692^2}{28,13 \times 65,4} = 5,1.$
6	22,8	325°,75	
7	25,0	317°	
8	29,5	300°	Темпер. окончательнаго застыванія сплава ниже 200°.
9	33,3	285°	
10	36,8	274°,5	
11	40,0	262°,25	
12	43,9	246°,75	
13	47,3	233°,5	
14	50,0	223°,75	
15	53,6	209°,75	
16	56,8	196°,75	Темпер. окончательнаго застыванія сплава ниже 100°.
17	60,0	184°,0	
18	62,9	172°,25	Темпер. окончательнаго застыванія сплава ниже 70°.
19	66,6	155°,5	
20	71,4	134°,75	
21	74,9	120°	
22	78,5	103°,5	
23	82,0	88°,25	
24	85,8	72°	
25	89,4	51°,5°	
26	91,6	около 36°	
27	94,3	» + 13°	
28	97,4	— 41°,5	Темпер. оконч. застыванія сплава = —42°,5.



Автолит. Ф. Кремера, Спб.


Рис. 1.
Температуры
карбоксимы
d
l
92
91.4
Рис. 2.
Au
Al
A
B
C
D
E
F
G
H
Атомные %
Рис. 3.
Pb
328°
Sn
232°
Hg
-39°
Атомные %
Рис. 4.
Zn
419°
Cd
321°
Bi
268°
Hg
-39°
A
-42°
B
C
D
E
F
G
M
N
P
Атомные %

Въ этихъ таблицахъ въ столбцѣ 1 показано содержаніе въ сплавѣ ртути, выраженное въ атомныхъ процентахъ; въ столбцѣ 2 — соотвѣтствующія температуры выдѣленія изъ жидкаго сплава первыхъ кристалловъ (1-ая точка застыванія Рудберга). Температура застыванія всей массы (2-ая точка Рудберга) нигдѣ почти не указана вслѣдствіе причинъ, которыя выяснятся далѣе.

Кромѣ того, въ таблицахъ приведены атомныя пониженія, вычисленныя изъ опытовъ по формулѣ $K = \frac{100.\delta}{A.\,B}$, гдѣ δ есть соотвѣтствующая депрессія температуры замерзанія, а A и B содержаніе въ сплавѣ обоихъ металловъ, выраженное въ атомныхъ процентахъ, а ниже—теоретическая константа, вычисленная по формулѣ Вантъ-Гоффа $K = \frac{0{,}0198.T^2}{W.\,A}$, гдѣ T есть абсолютная температура плавленія, W—скрытая теплота плавленія и A—частичный вѣсъ металла растворителя. T и W приняты равными

	T	W
для Sn	504°,5	13,314
» Bi	540°,5	12,5
» Cd	594°,25	13,66
» Pb	600°,75	5,858
» Zn	692°	28,13

Далѣе на рис. 3 и 4 табл. X приведены кривыя, построенныя на основаніи опытныхъ данныхъ.

Уже Тамманъ [1]), указывалъ на то, что при раствореніи Sn, Bi, Cd, Pb и Zn въ ртути только Bi и Zn нѣсколько понижаютъ температуру ея замерзанія; Cd же Pb и Sn не производятъ пониженія температуры замерзанія ртути, а выдѣляются изъ жидкаго раствора при температурахъ выше—39° (темп. замерз. Hg).

Какъ видно изъ табл. 5 и рис. 4 табл. X, кривая Hg+Zn дѣйствительно и имѣетъ эвтектическую точку около 4 ат. % Zn, лежащую при —42°,5. Эвтектическая точка для пары Hg+Bi не была опредѣлена; во всякомъ случаѣ изъ таб. 2 ясно, что она содержитъ менѣе 1,4 ат. % Bi. Затѣмъ отъ этихъ эвтектическихъ точекъ, а въ остальныхъ трехъ парахъ (Hg + Sn, Hg + Cd, Hg + Pb) прямо отъ ртути кривыя поднимаются вверхъ и послѣ небольшого изгиба направляются въ видѣ прямыхъ почти линій къ соотвѣтствующему металлу, при чемъ для паръ Hg + Zn и Hg + Bi отклоненіе отъ прямой линіи весьма незначительно и не выходитъ за предѣлы

[1]) Tamman. Z. ph. Ch. 3, 441.

погрѣшностей опыта. Нѣсколько болѣе значительное уклоненіе наблюдается для остальныхъ трехъ паръ (Hg + Sn, Hg + Cd, Hg + Pb).

Согласно ранѣе изложенной классификаціи кривыхъ плавкости мы должны, слѣд., отнести кривыя сплавовъ Hg + Zn и Hg + Bi къ типу I, кривыя Hg + Sn, Hg + Pb, Hg + Cd къ типу III, т. е. признать, что въ первыхъ двухъ случаяхъ мы въ твердыхъ фазахъ имѣемъ механическія смѣси, а въ послѣднихъ трехъ случаяхъ—твердые растворы.

Во всякомъ случаѣ всѣ пять кривыхъ чрезвычайно сходны между собою въ томъ отношеніи, что совершенно лишены не только максимумовъ, но и тѣхъ характерныхъ переходныхъ точекъ, которыя отдѣляютъ другъ отъ друга области выдѣленія различныхъ соединеній. Между тѣмъ именно на этихъ кривыхъ естественно было ожидать существованія многихъ переходныхъ точекъ въ виду многочисленныхъ приведенныхъ ранѣе указаній на существованіе многихъ опредѣленныхъ соединеній между ртутью съ одной стороны и Sn, Bi, Cd, Pb и Zn съ другой. Относительно характера застыванія изслѣдованныхъ мною ртутныхъ сплавовъ должно сказать, что температура ихъ окончательнаго затвердѣванія ни въ одной точкѣ кривой, кромѣ крайнихъ точекъ да двухъ вышеуказанныхъ эвтектическихъ точекъ, не совпадаетъ съ температурой выдѣленія первыхъ кристалловъ, при чемъ разность между обѣими температурами въ различныхъ точкахъ кривой различна: въ сплавахъ, весьма богатыхъ металломъ, противоположнымъ ртути, разность эта, какъ напр. у Cd + Hg, опредѣляется, повидимому, всего въ нѣсколько градусовъ, тогда какъ въ сплавахъ, содержащихъ уже значительныя количества ртути, эта величина возрастаетъ до нѣсколькихъ десятковъ и даже до ста градусовъ. Строго говоря, ртутнымъ термометромъ врядъ ли даже и возможно точно опредѣлить окончательную (вторую) точку застыванія сплава.

Эта кажущаяся точка превращенія сплава въ плотную металлическую массу на термометрѣ ни въ одной кривой ничѣмъ не обозначается, зависитъ болѣе или менѣе отъ выбора наблюдателя и представляетъ, слѣдовательно, величину произвольную (вѣроятнѣе даже фиктивную), почему и не помѣщена въ таблицы; по мѣрѣ обогащенія сплава ртутью она отодвигается все болѣе и болѣе книзу, какъ это видно изъ таблицъ 3 и 5.

На самомъ же дѣлѣ эта вторая точка, вѣроятно, лежитъ для сплавовъ Hg+Zn и Hg+Bi на всемъ протяженіи кривой въ ихъ эвтектическихъ точкахъ, а для сплавовъ Hg+Sn, Hg+Pb и Hg+Cd—

по меньшей мѣрѣ для лѣвой половины кривой—при температурѣ замерзанія ртути, т. е. при — 39°. И дѣйствительно, для свинцовыхъ амальгамъ Г. Фай и Э. Нортъ [1]), охлаждая ихъ до низкихъ температуръ и опредѣляя температуры окончательнаго замерзанія сплава термоэлектрической парой, недавно показали, что отъ чистой ртути вплоть до 65% Pb имъ удалось каждый разъ наблюдать точку около—39°, т. е. температуру замерзанія ртути; отсюда слѣдуетъ, что въ сплавахъ, содержащихъ менѣе 65% Pb, всегда имѣется свободная, химически не связанная, ртуть. Въ сплавахъ, содержавшихъ болѣе 65% Pb, имъ уже не удавалось наблюдать температуру замерзанія чистой ртути.

Авторы объясняютъ это явленіе тѣмъ, что ртуть образуетъ со свинцомъ опредѣленное химическое соединеніе Pb_2Hg, которое растворимо въ свинцѣ и даетъ съ нимъ изоморфныя смѣси и совершенно нерастворимо въ ртути. Подобное объясненіе однако врядъ ли можетъ быть принято. Въ самомъ дѣлѣ отсутствіе на кривой плавкости Pb+Hg (рис. 3 табл. X) типичныхъ переходныхъ точекъ въ связи съ ходомъ кривой ясно указываетъ на то, что сплавъ, содержащій на 66 ат. свинца 33 атома Hg, даетъ твердые растворы не только со свинцомъ, но, вопреки утвержденіямъ Г. Фая и Э. Норта, также и со ртутью. Во вторыхъ, я не вижу причины объяснять отсутствіе въ показаніяхъ пирометра точки въ — 39° непремѣнно существованіемъ опредѣленнаго соединенія Pb_2Hg. Въ самомъ дѣлѣ, если допустить, что изоморфныя смѣси образуются не между Pb_2Hg и чистымъ свинцомъ, какъ полагаютъ указанные авторы, а просто между свинцомъ и ртутью, то въ сплавахъ, богатыхъ свинцомъ, вполнѣ возможно ожидать того же самаго исчезновенія въ показаніяхъ прибора точки въ—39°.

А что ртуть дѣйствительно даетъ изоморфныя смѣси со свинцомъ, подтверждается ненормально малой величиной атомнаго пониженія свинца (см. далѣе). Кромѣ того, нельзя не указать на то, что какъ разъ въ этомъ участкѣ кривой (см. таб. 6) наблюденныя температуры вымерзанія кристалловъ изъ раствора и вычисленныя теоретически по правилу смѣшенія изъ температуръ плавленія компонентовъ (ртуть—свинецъ) совершенно совпадаютъ — разница въ большинствѣ случаевъ всего въ десятыхъ доляхъ градуса.

Эти факты въ связи съ кривою плавкости сплавовъ свинца со

---

[1]) Henry Fay and Edward North, On the nature of lead amalgams, Americ. Chem. Journ. *1901*, vol. 25, p. 216.

ртутью указываютъ на то, что ртуть со свинцомъ опредѣленныхъ химическихъ соединенiй не даетъ, а образуетъ съ нимъ твердые растворы.

Таблица 6.

Сплавы Pb + Hg.

Содержанiе въ сплавѣ Hg въ ат. %.	Температура выдѣленiя изъ сплава первыхъ кристалловъ. Наблюденная изъ опыта.	Температура выдѣленiя изъ сплава первыхъ кристалловъ. Вычисленная по правилу смѣшенiя.	Разность.
2,6	318°,5	318°,3	— 0°,2
6,3	305°,25	304°,6	— 0°,65
11,0	288°	287°,4	— 0°,6
16,6	267°,5	266°,7	— 0°,8
22,6	247°	245°	— 2°,0
24,5	241°	239°,85	— 1°,15

Кривая для сплавовъ Hg+Sn представляетъ, можно сказать, копiю съ кривой для свинцовыхъ амальгамъ; слѣдовательно и здѣсь мы имѣемъ тѣ же отношенiя, что у послѣднихъ. Несомнѣнно, что и здѣсь мы должны признать существованiе твердыхъ растворовъ, которое для сплавовъ Hg+Sn, Hg+Pb и Hg+Cd подтверждается между прочимъ и тѣмъ, что во всѣхъ трехъ случаяхъ атомныя пониженiя, вычисленныя изъ опыта, значительно меньше, чѣмъ вычисленныя теоретически — фактъ, указывающiй на образованiе твердыхъ растворовъ [1]). Въ самомъ дѣлѣ:

		Теоретическое атомное пониженiе.	При растворенiи Hg.
Для	Sn	3,2	2,7—2,6—2,2
»	Pb	5,9	3,6—3,8
»	Cd	4.6	2,9—3,0

Тогда какъ въ сплавахъ ртути съ цинкомъ и висмутомъ, гдѣ имѣются эвтектическiя точки и гдѣ кривыя плавкости, выраженныя пересѣкающимися прямыми (типъ I), заставляютъ предполагать выдѣленiе обоихъ металловъ при переходѣ изъ жидкаго состоянiя въ твердое независимо одинъ отъ другого—и атомныя пониженiя,

[1]) Van-t-Hoff, Z. ph. Ch. 5, 332 (*1890*).

вычисленныя изъ опыта, вполнѣ совпадаютъ съ требованіями теоріи. Такъ:

		Теоретич. атомное пониженіе.	При раствореніи ртути.
Для	Bi	2,22	2,2—2,3
»	Zn	5,1	4,7—5,0—5,1

Остается разобрать еще кривую для сплавовъ Hg+Cd. По формѣ своей она принадлежитъ къ тому же типу (III), что и кривыя Hg+Sn и Hg+Pb, но имѣетъ отъ нихъ и нѣкоторое отличіе; именно, около 63 ат. % Cd она имѣетъ точку излома, раздѣляющую ее на 2 отрѣзка: прилежащій къ Cd и прилежащій къ Hg. Выяснилось это на основаніи слѣдующихъ наблюденій.

При вымерзаніи изъ жидкаго сплава первыхъ кристалловъ паденіе на термометрѣ на нѣкоторое время, какъ извѣстно, пріостанавливается. Это замѣтилъ еще Рудбергъ, который объяснялъ явленіе скрытой теплотой плавленія металла, находящагося въ избыткѣ. Впослѣдствіи Оствальдъ далъ этому явленію болѣе общее объясненіе; именно, онъ считаетъ первую остановку термометра слѣдствіемъ переохлажденія, такъ какъ выдѣленіе кристалловъ можетъ идти здѣсь только параллельно съ пониженіемъ температуры. Замѣчательно однако въ этомъ явленіи то, что въ огромномъ большинствѣ случаевъ этого переохлажденія не избѣжать, какія бы предупредительныя мѣры мы ни принимали для его предотвращенія. Дѣло зависитъ, повидимому, отъ природы вещества; такъ, плохо кристаллизующіяся вещества имѣютъ очень небольшую остановку. Напримѣръ, продажный калій, кристаллизующійся очень худо, совсѣмъ не имѣетъ при затвердѣваніи остановки термометра—наблюдается только значительное замедленіе въ его ходѣ. Наоборотъ натрій, кристаллизующійся прекрасно, и сплавы его, кристаллизующіеся еще лучше, даютъ не только остановку термометра, но даже подъемъ его вверхъ, иногда на нѣсколько градусовъ. Калій въ его сплавахъ, напр., съ талліемъ, также хорошо кристаллизующихся, тоже даетъ скачки термометра вверхъ при выдѣленіи первыхъ кристалловъ. Эту связь между переохлажденіемъ и способностью къ кристаллизаціи можно подтвердить еще тѣмъ, что возлѣ эвтектическихъ точекъ, гдѣ, какъ извѣстно, кристаллизація выражена наименѣе рѣзко, обыкновенно отсутствуютъ на термометрѣ не только скачки вверхъ, но даже и простыя остановки, такъ что возлѣ эвтектической точки часто бываетъ чрезвычайно трудно опредѣлить температуру выдѣленія первыхъ кристалловъ — даже если работать съ Бекмановскимъ приборомъ.

Вообще же, если мы будемъ слѣдить за ходомъ термометра при приближенiи отъ одной переходной точки *A* (рис. 5, табл XI) къ другой *B*, то мы замѣтимъ, что въ участкѣ, лежащемъ недалеко отъ *A*, напр. въ точкѣ *M*, скачки эти будутъ выражены болѣе или менѣе рѣзко. По мѣрѣ приближенiя отъ *M* къ *B* скачки эти при выдѣленiи первыхъ кристалловъ будутъ дѣлаться относительно все меньше и меньше, затѣмъ будутъ наблюдаться только остановки термометра, наконецъ, около точки *B* и остановки будутъ уже едва уловимы, и точное опредѣленiе температуры выдѣленiя первыхъ кристалловъ сдѣлается довольно труднымъ. Но стоитъ только чуть перейти за *B* внизъ—и сразу рѣзкая перемѣна: при выдѣленiи первыхъ кристалловъ наблюдаются вновь большiе скачки, а при переходѣ отъ *B* къ нижележащей переходной точкѣ—опять прежняя картина. Такимъ образомъ, наблюдая за ходомъ термометра, т. е. за относительною величиною скачковъ и остановокъ его при выдѣленiи первыхъ кристалловъ, можно безошибочно угадывать, приближаемся ли мы къ переходной или эвтектической точкѣ или удаляемся отъ нея и, кромѣ того, предсказывать ея близость. Наблюденiя эти тѣмъ удобнѣе дѣлать, что они не требуютъ для себя отдѣльныхъ опытовъ, а производятся попутно, при опредѣленiи температуры выдѣленiя первыхъ кристалловъ.

Въ приложенiи къ сплавамъ ртути съ кадмiемъ подобныя наблюденiя дали слѣдующiе результаты. Если прибавлять къ чистому кадмiю ртуть, то по мѣрѣ обогащенiя сплава ртутью температура выдѣленiя первыхъ кристалловъ дѣлается выраженной все менѣе и менѣе рѣзко: скачки дѣлаются все меньше и меньше; наконецъ, въ опытахъ 9—14 наблюдаются только остановки, да и эти подъ конецъ выражены слабо. Судя по этому, можно, слѣдовательно, предсказать близость переходной точки. И дѣйствительно, начиная съ оп. № 15 и далѣе, вдругъ появляются на термометрѣ ясные скачки и температура выдѣленiя первыхъ кристалловъ дѣлается вновь выраженной весьма рѣзко, какъ это и указано въ табл. 4. Ясно, что мы перешли черезъ какую-то точку излома на кривой, лежащую при 63% ат. Cd. Если бы эта точка оказалась обыкновенной типичной переходной точкой, то вѣтвь кривой, идущую отъ нея внизъ къ Hg, можно было бы принять соотвѣтствующей опредѣленному соединенiю Cd со ртутью, и вѣроятнѣе всего Cd_2Hg [1]).

---

[1]) Это соединенiе во всякомъ случаѣ не было указано прежними изслѣдователями.

Однако, такое допущеніе врядъ ли возможно уже потому, что точка при 63 ат. $^0/_0$ Cd не есть типичная переходная точка.

Въ самомъ дѣлѣ, будь это такъ, мы во всѣхъ опытахъ, предшествовавшихъ этой точкѣ, напр. въ опытахъ №№ 9—14, должны были бы наблюдать, кромѣ температуры выдѣленія первыхъ кристалловъ, еще и вторую, болѣе значительную, остановку термометра, приблизительно при 185,5°, соотвѣтствующую переходной точкѣ, въ которой застываетъ весь сплавъ. Однако, такой характерной второй остановки ни въ одномъ опытѣ ни разу наблюсти не удалось, а безъ этого типичнаго признака невозможно видѣть въ точкѣ, соотвѣтствующей 63 ат. $^0/_0$ Cd и температурѣ около 185,5°, обыкновенную переходную точку, и слѣдовательно, считать нижнюю вѣтвь кривой соотвѣтствующей опредѣленному соединенію Cd со ртутью.

Гораздо вѣроятнѣе, что кривая для сплавовъ Cd + Hg является аналогичной кривой для сплавовъ Pb + Hg, а потому верхній отрѣзокъ первой кривой соотвѣтствуетъ точно также изоморфнымъ смѣсямъ кадмія со ртутью, какъ верхняя часть свинцовой кривой соотвѣтствовала изоморфнымъ смѣсямъ свинца со ртутью. Въ подтвержденіе такого взгляда мы уже указывали, какъ и при свинцѣ, на значительно меньшую, по сравненію съ теоретической, величину атомнаго пониженія кадмія при раствореніи въ немъ ртути. Аналогія выступитъ еще рѣзче, если обратить вниманіе на то, что вычисленныя теоретически по правилу смѣшенія температуры замерзанія сплавовъ Cd + Hg, какъ это видно изъ таблицы 7, на большомъ протяженіи—до 43 ат. $^0/_0$ Hg (около 60$^0/_0$ вѣсовыхъ) — совпадаютъ съ данными опыта.

Таблица 7.

Сплавы Cd + Hg.

Содержаніе въ сплавѣ Hg въ ат. $^0/_0$.	Температура выдѣленія изъ сплава первыхъ кристалловъ.		Разность.
	Найденная изъ опыта.[1]	Вычисленная по правилу смѣшенія.	
1,7	316°,25	315°,1	— 1°,1
3,8	310°	307°,5	— 2°,5
7,8	297°	292°,9	— 4°,1

Содержаніе въ сплавѣ Hg въ ат. %.	Температура выдѣленія изъ сплава первыхъ кристалловъ.		Разность.
	Найденная изъ опыта.	Вычисленная по правилу смѣшенія.	
12,5	281°	276°,0	— 5°,0
17,7	261°,75	257°,5	— 4°,25
22,6	243°,5	239°,5	— 4°,0
28,0	222°	220°,2	— 1°,8
30,4	212°,75	211,°6	— 1°,15
31,6	207°,5	207°,4	— 0°,1
33,3	200°	201,°3	+ 1°,3
33,5	199°,25	200°,4	+ 1°,15
34,3	196°	197°,6	+ 1°,6
35,3	192°	194°,0	+ 2°,0
36,4	187°	190°,2	+ 3°,2
37,5	183°,75	186°,3	+ 2°,6
38,4	181°	182°,9	+ 1,9°
38,9	179°	181°,1	+ 2°,1
39,4	178°	178°,8	+ 0°,8
40,0	176°,5	177°,1	+ 0°,6
43,4	166°,5	164°,9	— 1°,6

Подтвержденіемъ же того, что лѣвый отрѣзокъ кривой соотвѣтствуетъ не опредѣленному соединенію, а твердому раствору, служитъ перемѣнный составъ твердой фазы, ясно вытекающій изъ работы Керпа и Бёттгера [1]), и подтвержденный въ только что опубликованной очень обстоятельной работѣ Бійля [2]): относительное содержаніе въ твердой фазѣ кадмія равномѣрно все уменьшалось по мѣрѣ приближенія къ ртути.

Что же касается до точки разрыва кривой плавкости сплавовъ Cd + Hg, то, какъ выяснится далѣе (глава III), правильнѣе всего будетъ принять ее за точку, раздѣляющую области выдѣленія двухъ полиморфныхъ разностей кадміевыхъ амальгамъ.

---

[1]) Kerp u. Böttger, Z. an. Ch. **25** *(1900)* p. 1.

[2]) Bijl, Z. ph. Ch. **41**, стр. 641.

Таблица 8.

Ходъ охлажденія чистаго металлическаго кадмія.

1. Минуты.	2. Температура.	1. Минуты.	2. Температура.	1. Минуты.	2. Температура.
0	365°	13½	231°	37	82°,75
½	354°	14	223°,75	38	80°,25
1	344°	14½	217°,5	39	77°,75
1½	333°,5	15	211°,25	40	75°,5
2	324°,75	15½	205°,5	41	73°
2½	322°	16	198°,75	42	71°
3	322°	16½	194°,5	43	69°
3½	322°	17	189°,5	44	67°,5
4	322°	18	180°	45	65°,25
4½	321°,75	19	170°,75	46	63°,75
5	321°,75	20	163°	47	62°,25
5½	321°,5	21	155°	48	60°,5
6	321°,5	22	148°,5	49	59°
6½	321°,25	23	141°,5	50	57°,75
7	321°	24	135°,5	51	56°,25
7½	320°,5	25	129°,5	52	55°
8	319°,5	26	124°,5	53	54°
8½	317°,25	27	119°,25	54	52°,5
9	310°,75	28	114°,5	55	51°,5
9½	301°	29	110°	56	50°,25
10	290°,75	30	105°,75	57	49°,5
10½	280°,5	31	101°,5	58	48°,5
11	270°,75	32	98°	59	47°,5
11½	261°,75	33	94°,5	60	46°,75
12	253°,5	34	91°,5	61	46°
12½	245°,5	35	88,°25	62	45°
13	237°,75	36	85°,25		

Укажемъ, наконецъ, на то, что близость свойствъ кадмія и цинка невольно вызывала предположеніе, не претерпѣваетъ ли кадмій при охлажденіи какихъ-нибудь молекулярныхъ превращеній, подобно тому, какъ мы видимъ это у цинка [1]), и не наблюдается ли соотвѣтственно также и на кривой остыванія чистаго кадмія такого же излома, какъ и у цинка, съ которымъ могъ бы быть связанъ изломъ въ кривой плавкости кадміевыхъ амальгамъ.

Въ табл. 8 и на рис. 6 табл. XI представленъ ходъ охлажденія чистаго кадмія. Оказывается, что онъ остываетъ, начиная отъ температуры плавленія, и вплоть до обыкновенной температуры вполнѣ нормально, и потому изломъ на кривой плавкости сплавовъ Cd + Hg долженъ быть приписанъ не кадмію, а именно бинарной системѣ Cd + Hg.

Резюмируя все, изложенное выше о сплавахъ ртути съ Bi, Zn, Sn, Pb и Cd, должно сказать, что кривыя плавкости не даютъ намъ указаній на существованіе какихъ бы то ни было опредѣленныхъ химическихъ соединеній между ртутью и этими металлами, и что, напротивъ, все, что мы знаемъ о плавкости этихъ сплавовъ (а методъ этотъ, какъ извѣстно, одинъ изъ самыхъ чувствительныхъ для рѣшенія подобныхъ вопросовъ), указываетъ на то, что ртуть даетъ съ вышеуказанными металлами не опредѣленныя химическія соединенія, какъ утверждали многіе прежніе изслѣдователи, а съ Zn и Bi— механическія смѣси, съ кадміемъ же, свинцомъ и оловомъ—твердые растворы.

Глава II.

Электровозбудительная сила сплавовъ ртути съ Zn, Cd, Bi, Pb, Sn и Cu.

Выводы предыдущей главы были провѣрены другимъ методомъ— опредѣленіемъ электровозбудительной силы изслѣдуемыхъ сплавовъ. Методъ этотъ примѣнялся уже нѣсколько разъ для выясненія химической природы сплавовъ [2]) и основанъ на слѣдующихъ соображеніяхъ. Если мы построимъ элементъ и возьмемъ въ качествѣ одного электрода металлъ *A*, въ качествѣ электролита лучше всего растворъ какой-нибудь соли металла *A*, а вторымъ электродомъ— сплавъ металла *A* съ какимъ-нибудь другимъ металломъ *B*, то величина электровозбудительной силы такого элемента зависитъ (оставляя въ сторонѣ второстепенныя причины, какъ различіе въ обработкѣ электродовъ, въ состояніи ихъ поверхностей и т. д.) главнѣйшимъ образомъ отъ химической природы сплава металловъ *A* и *B*.

---

[1]) Антиповъ, Записки Импер. Русс. Технич. Общества, *1901*, стр. 727.

[2]) См. прекрасныя работы Лори (Journ. Chem. Soc. 53, *1888* стр. 104; **55**, *1889*, 677; **65**, *1894*, 1031. Также Гершковичъ, Zeit. phys. Chem. **27**, *1898*, 123.

Какъ и въ методѣ плавкости, ограничимся теоретическимъ разсмотрѣніемъ только 3-хъ главныхъ случаевъ, предположивъ при этомъ, что изъ обоихъ металловъ *A* и *B* металлъ *A* болѣе измѣняемый.

I. Оба металла химически другъ на друга совсѣмъ не дѣйствуютъ—сплавъ представляетъ механическую смѣсь. Въ такомъ случаѣ потенціалъ сплава, заключающаго химически свободный металлъ *A*, будетъ равенъ потенціалу второго электрода и разность потенціаловъ въ элементѣ, очевидно, будетъ равна 0, въ какихъ бы пропорціяхъ мы ни сплавляли оба металла. Графически, откладывая на абсциссахъ процентное содержаніе металловъ, а на ординатахъ величины электровозбудительной силы, мы получимъ въ этомъ случаѣ горизонтальную прямую.

Такой, именно, случай мы видимъ, напримѣръ, на сплавахъ Cd и Bi, Zn и Sn, Cd и Pb (рис. 7 табл. XI) [1]).

II. Совсѣмъ иной характеръ будетъ носить діаграмма въ томъ случаѣ, когда металлы *A* и *B* даютъ опредѣленное химическое соединеніе. Въ самомъ дѣлѣ, пока металлъ *A* будетъ находиться въ избыткѣ, т. е. пока онъ еще не весь ушелъ на образованіе опредѣленнаго химическаго соединенія съ металломъ *B*, мы и здѣсь, правда, получимъ на діаграммѣ прямую. Но какъ только металлъ *A* весь уйдетъ на образованіе химическаго соединенія съ металломъ *B*, и металла *A*, какъ таковаго, не станетъ, потенціалъ сплава $(A + B)$ будетъ уже меньше потенціала *A*, и въ элементѣ мы уже увидимъ разность потенціаловъ, величина которой зависитъ какъ отъ разности потенціаловъ чистыхъ металловъ, такъ и отъ степени измѣненія химической природы металла *A*. Въ этомъ случаѣ мы на кривой, на мѣстѣ, соотвѣтствующемъ опредѣленному химическому соединенію, увидимъ разрывъ сплошности, какъ это изображено, напримѣръ, на рис. 8 табл. XI, гдѣ представлена кривая электровозбудительной силы сплавовъ цинка съ мѣдью [2]).

Строго говоря, полагая каждое опредѣленное химическое соединеніе, образуемое двумя металлами, за отдѣльный химическій индивидуумъ, съ опредѣленнымъ, ему одному только свойственнымъ потенціаломъ, мы должны въ томъ случаѣ, когда металлы *A* и *B* даютъ между собою не одно, а нѣсколько опредѣленныхъ химическихъ соединеній, ждать на кривой электровозбудительной силы соотвѣтствующее же число разрывовъ. Къ сожалѣнію, насколько намъ извѣстно, такихъ типовъ кривыхъ опытъ до сихъ поръ еще не

---

[1]) Гершковичъ, Ibid. p. 141.

[2]) Laurie, Ibid.

установилъ. Происходитъ ли это въ силу недостаточной точности измѣреній или благодаря большимъ колебаніямъ въ результатахъ при этомъ методѣ, но имѣющіеся до сихъ поръ въ литературѣ факты указываютъ на то, что разъ болѣе измѣняемый металлъ пересталъ существовать въ свободномъ состояніи, потенціалъ образовавшагося опредѣленнаго химическаго соединенія дѣлается близкимъ къ потенціалу менѣе измѣняемаго металла, и остальныхъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, образуемыхъ обоими металлами, кривая уже не обнаруживаетъ. Это можно прослѣдить на всѣхъ наиболѣе характерныхъ кривыхъ, добытыхъ этимъ методомъ, каковы кривыя для сплавовъ цинка съ серебромъ, съ мѣдью и съ сурьмою, олова съ мѣдью и серебромъ [1]) и др. [2]).

III. Наконецъ, 3-й случай, когда металлы *A* и *B* образуютъ изоморфныя смѣси. Въ идеальномъ случаѣ, когда свойства изоморфной смѣси являются пропорціональными количествамъ веществъ, ее составляющихъ, потенціалъ металла *A*, при постепенномъ прибавленіи къ нему металла *B*, будетъ постепенно и непрерывно уменьшаться, пока не дойдетъ до потенціала *B*.

На графикѣ мы для этого случая должны ожидать прямую линію, соединяющую точки, соотвѣтствующія потенціаламъ чистыхъ металловъ. Къ сожалѣнію, въ виду того, что полный изоморфизмъ среди металловъ явленіе вообще довольно рѣдкое, а также въ виду весьма ограниченнаго числа изслѣдованій въ этой интересной области, трудно привести въ подтвержденіе этого теоретическаго соображенія вполнѣ удовлетворительный примѣръ изъ области опыта. Дѣло въ томъ, что въ большинствѣ сплавовъ приходится имѣть дѣло не съ вполнѣ изоморфными смѣсями, а съ такъ называемыми «смѣшанными кристаллами» или тѣмъ, что вслѣдъ за Вантъ-Гоффомъ называютъ твердыми растворами. Потенціалъ твердаго раствора очевидно, уже не можетъ быть равенъ потенціалу металла *A*; съ другой стороны здѣсь нельзя ожидать и строгой пропорціональности въ паденіи потенціала, такъ что кривая электровозбудительной силы здѣсь не можетъ быть выражена прямой — ни параллельной, ни наклонной къ оси абсциссъ, а будетъ постепенно и непрерывно изгибаться къ ней. Съ такимъ, именно, случаемъ мы и встрѣтимся далѣе при изученіи электровозбудительныхъ силъ кадміевыхъ амальгамъ.

---

[1]) Ср. далѣе.

[2]) Впрочемъ, изслѣдованія въ этомъ направленіи, предпринятыя недавно мною вмѣстѣ съ проф. Н. С. Курнаковымъ, повидимому подтверждаютъ развитыя мною выше теоретическія соображенія и пополняютъ этотъ существенный пробѣлъ въ литературѣ.

Въ примѣненіи къ рѣшенію вопроса о природѣ сплавовъ методъ опредѣленія ихъ электровозбудительной силы имѣетъ свои несомнѣнныя достоинства. Въ самомъ дѣлѣ, разъ мы признаемъ, что величина потенціала того или другого металла зависитъ, оставляя въ сторонѣ второстепенныя причины, только отъ его химической природы, то, наблюдая величину измѣненія его потенціала, мы тѣмъ самымъ наблюдаемъ степень измѣненія его химической природы, въ какой бы формѣ ни выразилось это измѣненіе. А такъ какъ несомнѣнно,что съ образованіемъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній связаны наиболѣе глубокія превращенія въ химической природѣ вещества, то методъ опредѣленія электровозбудительной силы особенно пригоденъ для рѣшенія вопроса о томъ, существуетъ ли вообще между двумя данными металлами хотя бы одно опредѣленное химическое соединеніе, или таковыхъ совсѣмъ не существуетъ. Для рѣшенія той задачи, которая поставлена въ настоящей работѣ, данныя, полученныя по методу опредѣленія электровозбудительной силы, слѣдуетъ поэтому считать особенно цѣнными.

Какъ и въ предыдущей работѣ, сплавы Hg съ Zn, Pb, Cd, Bi и Sn приготовлялись, для предохраненія отъ окисленія, подъ слоемъ расплавленнаго парафина или вазелиноваго масла. Въ различныхъ опытахъ сплавы брались для изслѣдованія въ различной формѣ. Для сплавовъ съ небольшимъ содержаніемъ ртути отливались палочки. Сплавы, не допускавшіе отливанія въ палочки или дававшіе кромѣ твердой фазы хотя бы незначительное количество жидкой, брались въ видѣ пасты или кашицы; наконецъ, сплавы, весьма богатые ртутью, представляли изъ себя жидкости.

Сплавы цинка со ртутью, даже при значительномъ содержаніи ртути, обладаютъ нѣкоторою твердостью (по сравненію, напримѣръ, съ висмутовыми или оловянными сплавами). Это обстоятельство позволяетъ отливать изъ нихъ палочки и очищать затѣмъ поверхность послѣднихъ наждачной бумагой даже при содержаніи до 75% вѣс. ртути. Амальгамы въ опытахъ №№ 11—13 (табл. 9) представляли изъ себя жидкости.

Сплавы ртути съ оловомъ при небольшомъ содержаніи ртути, повидимому, тверже, чѣмъ чистое олово. Съ увеличеніемъ содержанія ртути сплавы становятся все болѣе и болѣе хрупкими. Палочки, содержавшія болѣе 30 ат. % (около 40% вѣсовыхъ), при очисткѣ наждачной бумагой уже легко ломались. Наиболѣе хрупкими являются, однако, висмутовыя амальгамы. Палочки, отлитыя изъ нихъ, ломаются легко при полированіи даже при содержаніи въ 6% Hg. Насколько ничтожна растворимость ртути въ висмутѣ въ

твердомъ состоянiи (а отсюда—малая вѣроятность образованiя твердыхъ растворовъ), видно изъ того, что даже въ сплавѣ, содержавшемъ только 6% Hg, часть ея, правда весьма небольшая, выдѣлилась въ видѣ жидкой фазы.

Въ противоположность висмутовымъ, кадмiевыя амальгамы являются самыми твердыми изъ всѣхъ изученныхъ нами сплавовъ ртути. Довольно значительною твердостью обладаютъ не только сплавы, содержащiе болѣе 63 ат. % Cd (см. стр. 875), но и сплавы съ меньшимъ его содержанiемъ, такъ что удается отливать палочки, содержащiя болѣе 75% по вѣсу ртути. Амальгамы въ опытахъ №№ 11 и 12 (табл. 12) были жидки.

Относительно свинцовыхъ сплавовъ слѣдуетъ сказать, что прибавка жидкой ртути дѣлаетъ мягкiй свинецъ значительно болѣе твердымъ. Болѣе значительная прибавка ртути (болѣе 20%) дѣлаетъ его скорѣе даже хрупкимъ. Но что замѣчательно и на что я хотѣлъ бы обратить вниманiе, это то, что вплоть до содержанiя въ 31 ат. % Hg отлитыя палочки легко очищались наждачной бумагой, причемъ не было ни одного случая, чтобы палочка при очисткѣ сломалась, тогда какъ начиная съ 33,3 ат. % (эмпирическая формула Pb_2Hg) и далѣе, наоборотъ, рѣдкую палочку мнѣ удавалось благополучно очистить; почти всѣ онѣ ломались, такъ что изслѣдованiя электровозбудительной силы производились главнымъ образомъ съ сплавами, истертыми въ мелкiй порошокъ или пасту.

Соотвѣтственно физическому состоянiю сплава, мѣнялась и форма сосудика, въ которомъ онъ помѣщался во время изслѣдованiя. Главнѣйшимъ образомъ употреблялись два типа: Н-образный и нѣсколько измѣненный—Н-образный (рис. 9 табл. XI).

Методъ, употреблявшiйся для измѣренiя электровозбудительной силы, былъ обыкновенный компенсацiонный методъ Поггендорфа. Электрометръ примѣненъ былъ капиллярный Липмановскiй и позволялъ дѣлать отсчеты съ точностью до 0,0002 вольта. Всѣ измѣренiя произведены были при температурѣ въ 20°, для чего снаряженный сосудикъ помѣщался въ ванну съ постоянной температурой. Однимъ изъ электродовъ всегда служилъ металлъ, обладавшiй бо̀льшимъ потенцiаломъ, другой же состоялъ изъ сплава того же металла съ ртутью, причемъ въ различныхъ опытахъ количество ртути въ сплавѣ постепенно возрастало. Электролитомъ постоянно служилъ $^1/_1$ нормальный растворъ соли металла, обладавшаго большимъ потенцiаломъ. Далѣе въ таблицахъ 9, 10, 11, 12 и 13 сведены полученные такимъ путемъ результаты, а на рис. 10—14 (табл. 11 и 12) эти результаты представлены графически въ видѣ кривыхъ.

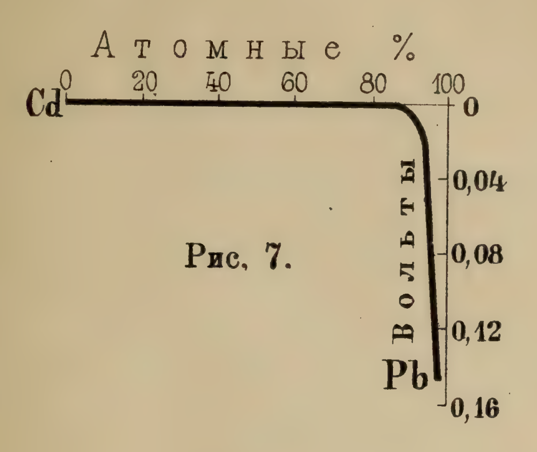


Рис. 7.

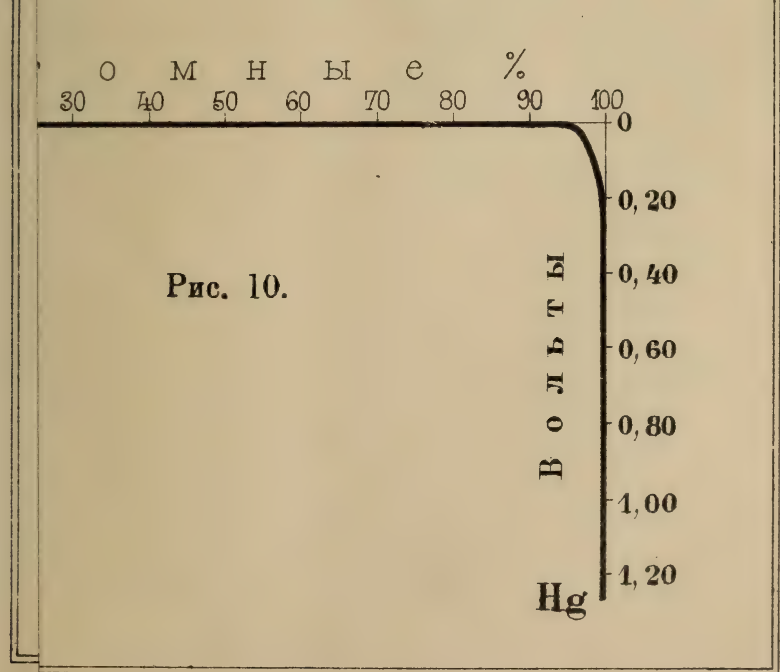


Рис. 10.

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

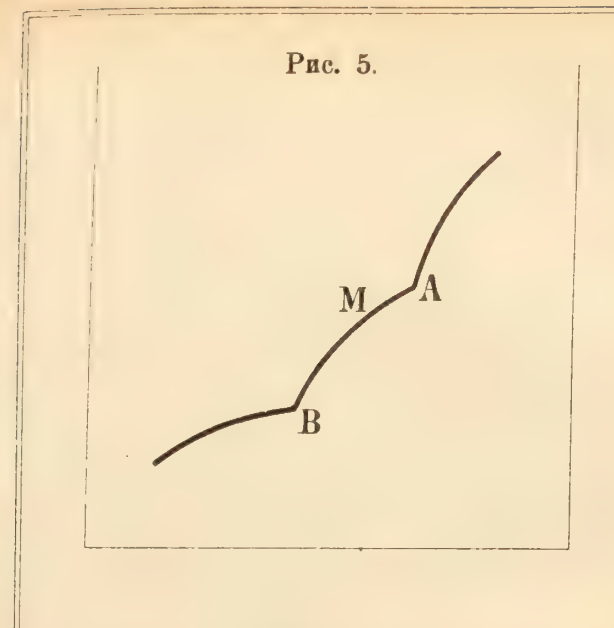


Рис. 5.

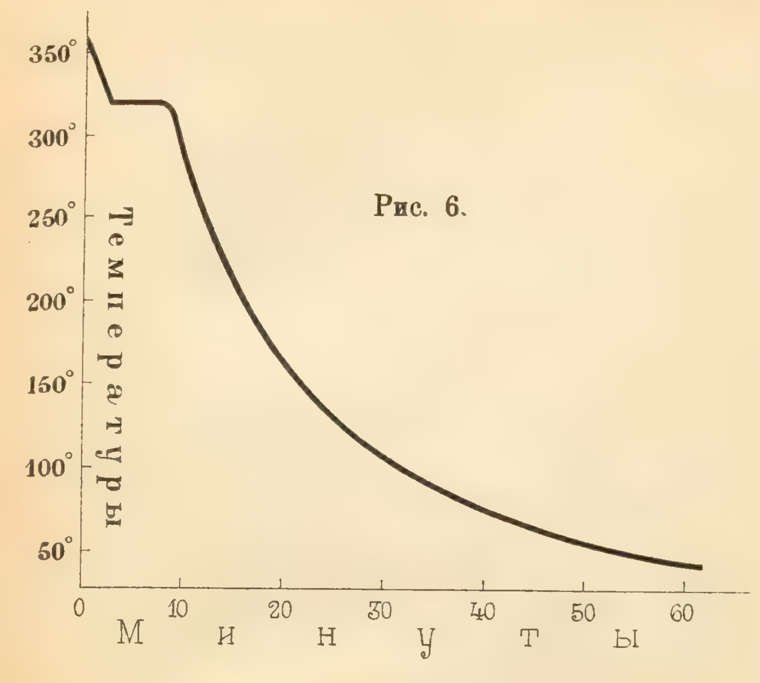


Рис. 6.

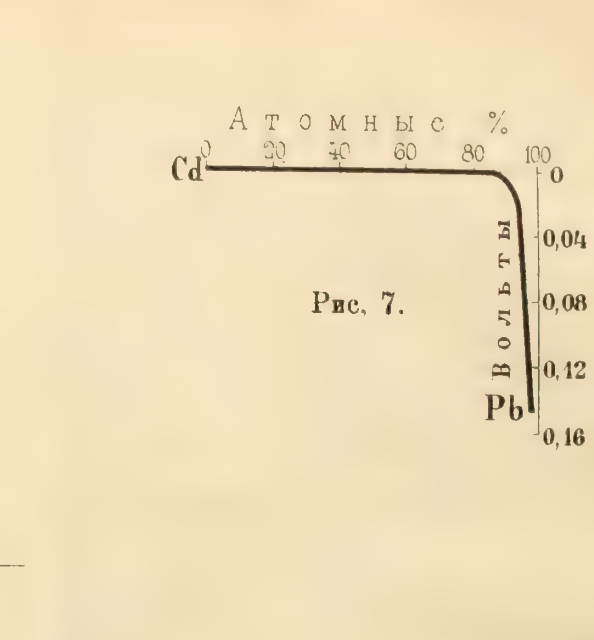


Рис. 7.

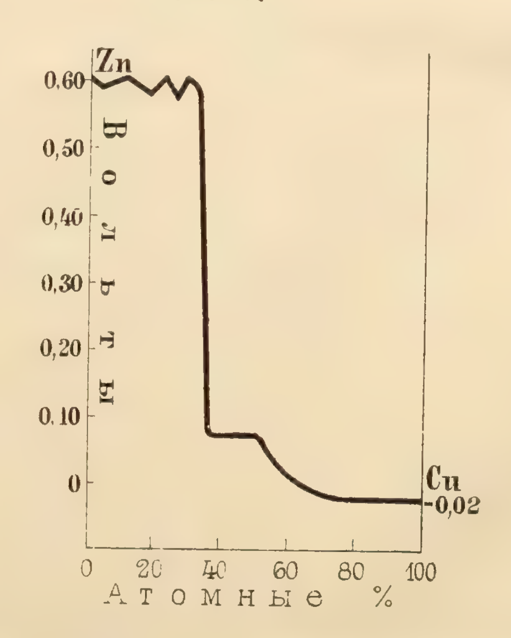


Рис. 8.

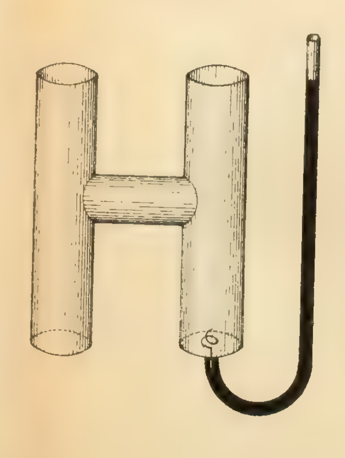


Рис. 9.

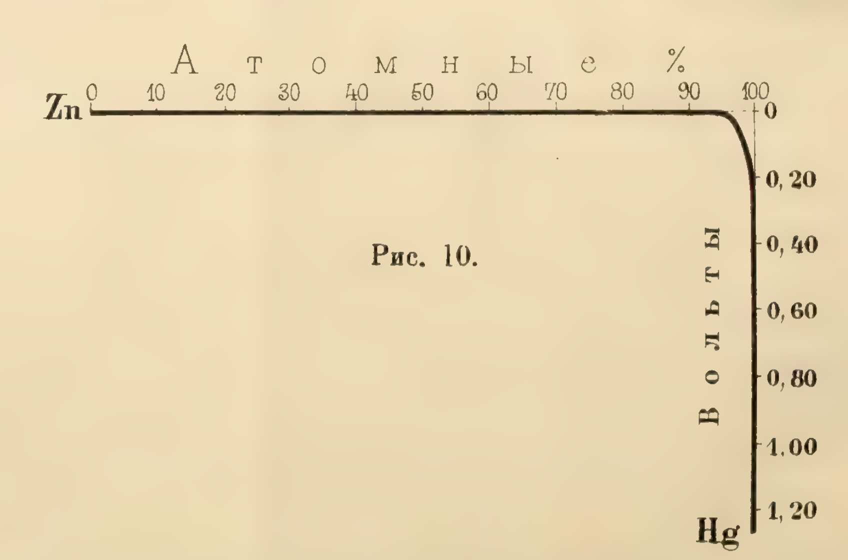


Рис. 10.

Къ статьѣ Н. Пушина.

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

Таблица 9.

Электровозбудительная сила элементовъ Zn | $^1/_1 ZnSO_4 . 7H_2O$ | $HgZn_x$. при 20°.

№ опыта.	Содержаніе Zn въ атомн. %.	Электровозбудительная сила въ десятыхъ доляхъ милливольта.
1	89,3	— 13
2	84,3	— 21
3	68,1	— 21
4	64,7	— 13
5	60,6	— 21
6	50,0	— 21
7	47,5	— 42
8	43,4	— 21
9	33,8	— 21
10	25,0	— 25
11	6,0	— 8
12	2,0	+ 91
13	0,66	+243
14	0	около 12700

Таблица 10.

Электровозбудительная сила элементовъ Bi | растворъ азотнокислаго висмута [1] | $HgBi_x$ при 20°.

№ опыта.	Содержаніе Bi въ атомн. %.	Электровозбудительная сила въ десятыхъ доляхъ милливольта.
1	93,9	Электровозбудительная сила во всѣхъ опытахъ величина *отрицательная* и близка къ 0.
2	84,1	
3	72,1	
4	66,7	
5	56,7	
6	44,3	
7	1,34	— 202
8	0,35	+ 70
9	0	около 4500 [2])

[1]) Растворъ азотнокислаго висмута приготовленъ слѣдующимъ образомъ: 100 гр. азотнокислаго висмута обработывались въ теченіе нѣсколькихъ часовъ 100 куб. с. воды, послѣ чего растворъ отдѣленъ отъ осадка черезъ стеклянную вату.

Анализъ раствора показалъ, что на 1 литръ его приходится 251 гр. металлическаго висмута и, слѣдовательно, 475 гр. $Bi(NO_3)_3$. Нормальный растворъ $Bi(NO_3)_3$ содержалъ бы 395 гр. соли въ литрѣ раствора.

[2]) Электровозбудительная сила пары висмутъ | азотнокислый висмутъ | ртуть возрастаетъ по мѣрѣ нахожденія электродовъ въ электролитѣ (при разомкнутой цѣпи).

Таблица 11.

Электровозбудительная сила элементовъ $Sn \mid {}^1/_1 SnCl_2 . 2H_2O \mid HgSn_x$ при 20°.

№ опыта.	Содержаніе Sn въ ат. %.	Электровозбудительная сила, выраженная въ десятыхъ доляхъ милливольта.
1	93,9	0
2	83,4	10
3	75,3	12
4	66,6	10
5	54,3	10
6	46,0	10
7	30	7
8	1,32	15
9	0	около 5000 [1])

Таблица 12.

Электровозбудительная сила элементовъ $Cd \mid {}^1/_1 CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O \mid HgCd_x$ при 20°.

№ опыта.	Содержаніе Cd въ ат. %.	Электровозбудительная сила въ десятыхъ доляхъ милливольта.
1	92,6	7
2	84,6	21
3	75,7	51
4	68,3	64
5	64,7	69
6	60,3	104
7	52,9	160
8	43,2	253
9	32,5	379
10	22,8	514
11	15,2	514
12	7,18	600
13	1,75	732 [2])
14	0.	около 9850

---

[1]) Величина электровозбудительной силы пары $Sn \mid {}^1/_1 SnCl_2 . 2H_2O \mid Hg$ возрастала по мѣрѣ нахожденія электродовъ въ электролитѣ (при разомкнутой цѣпи), что объясняется вѣроятнѣе всего вовстановленіемъ нѣсколько окислившагося при приготовленіи раствора хлористаго олова. Въ таблицѣ указана наибольшая изъ полученныхъ величинъ.

[2]) Сравн. Jahrbuch der Electrochemie *1899* годъ (V), стр. 137. Электровозбудительная сила для 1% (ат. % 1,75) кадміевой амальгамы = 0,0735 вол.— среднее изъ многихъ хорошо согласовавшихся измѣреній.

Таблица 13.

Электровозбудительная сила элементовъ Pb | $^1/_1$ $PbNO_3$ | $HgPb_x$ при 20°.

№ опыта.	Содержаніе Pb въ ат. %.	Электровозбудит. сила въ десятыхъ доляхъ милливольта.	Число часовъ, черезъ которое наблюден. повторено.	Разность потенціаловъ въ десятыхъ доляхъ милливольта.
1	92,6	10	5	0
2	82,6	25	5	12
3	74,2	31	3	13
4	70,2	43	15	61
5	69,3	46	15	33
6	66,5	63	12	882
7	64,5	63	24	912
8	62,3	63	$^1/_2$	600
9	62,3	63	18	1118
10	60,0	63	—	—
11	58,0	63	$^1/_2$	479
12	55,6 55,6	63 63	1 18	1050 1076
13	49,9	63	$1^1/_2$	1073
14	45,5	63	1	772
15	32,7	63	5	75
16	22,7	63	5	75
17	12,4	63	5	63
18	1,8	63	12	63
19	0	около 7645		

Какъ видно изъ табл. 9 и рис. 10 табл. XI, сплавы цинка съ ртутью по всей кривой отъ 100% Zn и вплоть до ничтожнаго его

содержанія не только не указываютъ какого либо рѣзкаго паденія потенціала, но наоборотъ, имѣютъ потенціалъ еще нѣсколько большій, чѣмъ чистый Zn. Отсюда слѣдуетъ, что цинкъ со ртутью не только не даетъ никакихъ опредѣленныхъ соединеній, но здѣсь нѣтъ мѣста даже и твердымъ растворамъ, которые бы понизили потенціалъ цинка, и что, наоборотъ, онъ переходитъ изъ жидкой фазы въ твердую совершенно свободнымъ и химически неизмѣненнымъ.

То же самое мы видимъ и на висмутовыхъ сплавахъ (табл. 10, рис. 11 табл. XII). И здѣсь точно также всѣ сплавы имѣютъ потенціалъ еще большій, чѣмъ чистый Bi, при чемъ явленіе здѣсь настолько рѣзко, что, напримѣръ, насыщенный при обыкновенной температурѣ растворъ Bi въ ртути, содержащій на 98,6 частей ртути всего 1,4 частей Bi, имѣетъ потенціалъ на 0,0202 вольта — величина уже весьма замѣтная—превышающій потенціалъ чистаго Bi.

Объясняется это, вѣроятнѣе всего, тѣмъ, что въ первомъ случаѣ висмутъ взятъ въ видѣ жидкости, и частицы его являются гораздо болѣе подвижными, чѣмъ въ твердомъ видѣ. Кромѣ того, здѣсь исключается вліяніе и нѣкоторыхъ другихъ причинъ, какъ состояніе поверхности (та или другая степень шлифовки), способъ обработки металла и т. д.

Во всякомъ случаѣ изъ вышеизложеннаго съ несомнѣнностью явствуетъ, что Bi со ртутью не даетъ ни опредѣленныхъ соединеній, ни твердыхъ растворовъ, а выдѣляется совершенно независимо отъ ртути.

Укажу здѣсь на то, что выводы эти совершенно тождественны съ выводами, полученными мною для сплавовъ Zn и Bi со ртутью по методу плавкости.

Обращаясь къ оловяннымъ сплавамъ (табл. 11, рис. 12 табл. XII), мы встрѣтимся уже съ нѣсколько иными отношеніями, чѣмъ при цинкѣ и висмутѣ. Въ самомъ дѣлѣ, всѣ сплавы олова со ртутью имѣютъ потенціалъ, правда, немного, но уже несомнѣнно меньшій, чѣмъ чистое олово. Отсюда мы должны заключить, что олово переходитъ въ твердое состояніе не безусловно чистымъ. Но гдѣ это явленіе очень рѣзко выражено — это въ кадміевыхъ амальгамахъ. Здѣсь (табл. 12, рис. 13 табл. XII; въ верхней части этого рисунка надо вставить пропущенное слово Cd), мы замѣчаемъ постепенное и непрерывное паденіе потенціала по мѣрѣ того, какъ сплавъ все болѣе и болѣе обогащается ртутью, при томъ совершенно независимо отъ того, будетъ ли сплавъ твердый, кашеобразный или жидкій. Ясно, что явленіе это связано съ измѣненіемъ химической природы кадмія, и

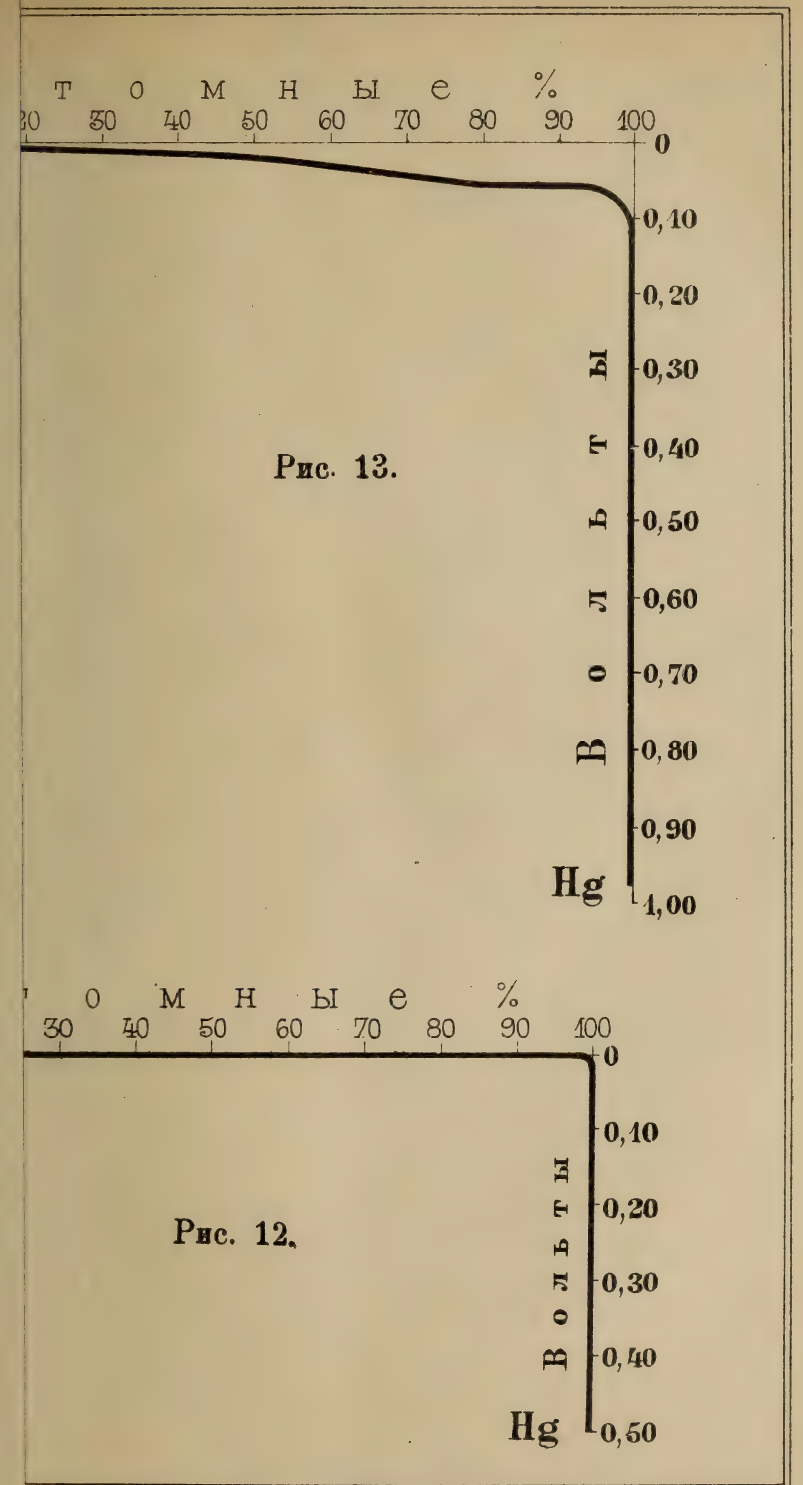
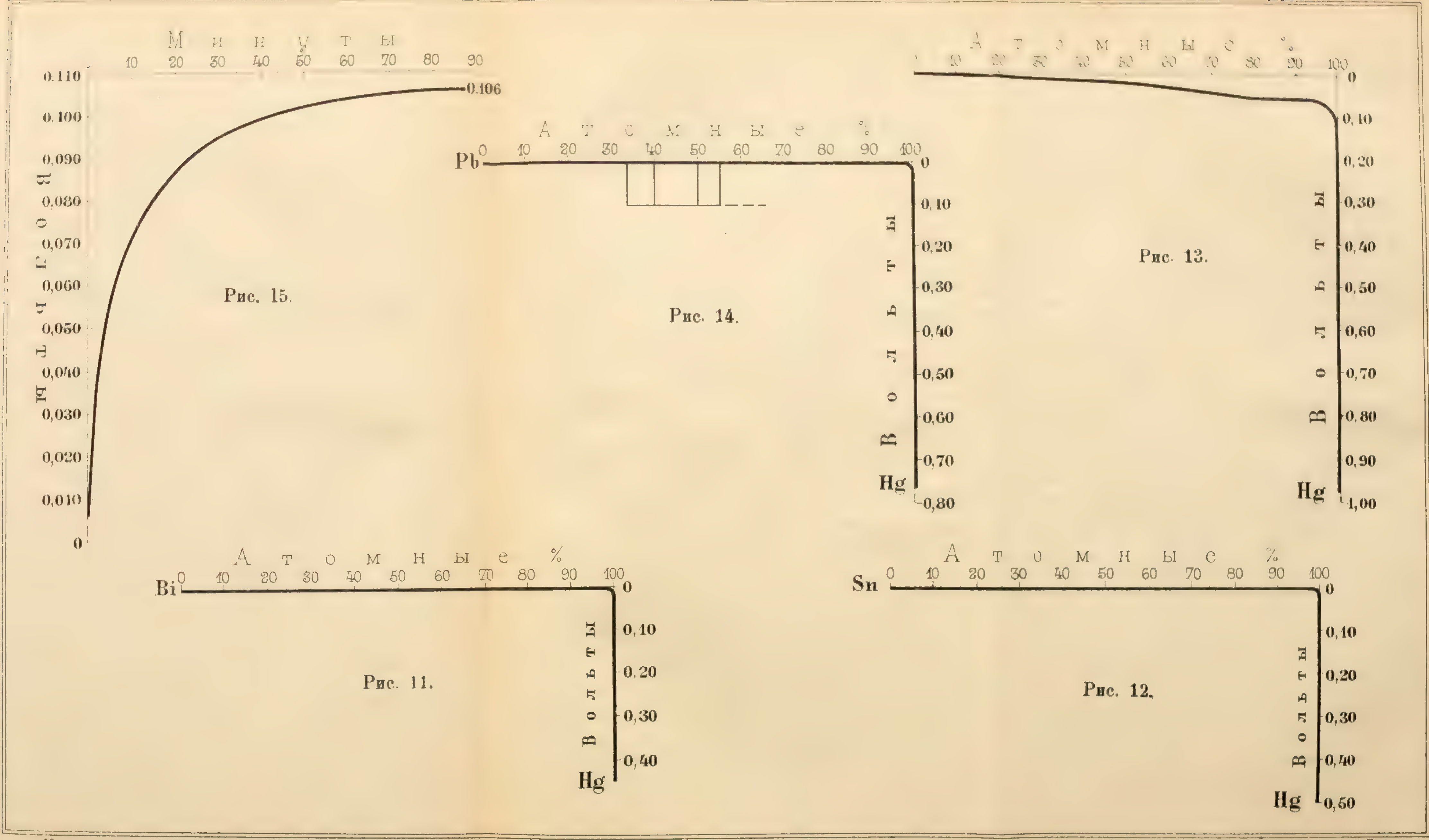


Рис. 13.

Рис. 12.

Автолит. Ф. Кремера, Спб.



Къ статьѣ Н. Пушина. *Автолит. Ф. Кремера, Спб.*

такъ какъ паденіе потенціала, какъ это видно и на рис. 13 табл. XII въ концѣ концовъ весьма невелико, а главное—идетъ постепенно и непрерывно, то приходится заключить, что кадмій образуетъ со ртутью не опредѣленныя химическія соединенія, а твердые растворы [1]).

Наиболѣе интересные результаты получены при изслѣдованіи электровозбудительной силы сплавовъ свинца со ртутью. Какъ видно изъ табл. 13 и рис. 14 табл XII, прибавки ртути къ свинцу вначалѣ производятъ постепенное и непрерывное пониженіе потенціала свинца и вызываютъ, слѣдовательно, образованіе твердыхъ растворовъ свинца со ртутью (ср. стр. 871).

Но такъ дѣло продолжается только до тѣхъ поръ, пока содержаніе ртути въ сплавѣ не достигнетъ приблизительно 33°/₀ (количество, соотвѣтствующее формулѣ Pb_2Hg) и электровозбудительная сила соотвѣтственно 0,0063 вольта. Элементы, которыхъ одинъ изъ электродовъ содержитъ 33 ат. °/₀ ртути или болѣе, показываютъ уже весьма различныя разности потенціаловъ, величины которыхъ колеблются въ зависимости отъ того, черезъ сколько времени послѣ снаряженія элемента измѣрена его электровозбудительная сила. Если снарядить элементъ такимъ образомъ, чтобы успѣть сдѣлать измѣреніе его электровозбудительной силы въ теченіе первой же полуминуты послѣ того, какъ положительный полюсъ (сплавъ $Hg + Pb$) пришелъ въ соприкосновеніе съ электролитомъ ($^1/_1$ $PbNO_3$), то разность потенціаловъ окажется равной 0,0063 вольта. При такихъ условіяхъ измѣренія мы получимъ все одну и ту же, какъ бы фиксированную величину въ 0,0063 вольта для всѣхъ сплавовъ, содержащихъ ртути болѣе, чѣмъ 33,3 ат. °/₀.

Но если мы, оставивъ элементикъ спокойно стоять въ ваннѣ, начнемъ повторять измѣренія его электровозбудительной силы, замыкая ключемъ токъ черезъ опредѣленные промежутки времени, то мы замѣтимъ, что уже во вторую минуту разность потенціаловъ начнетъ возрастать, при томъ вначалѣ весьма быстро, а затѣмъ все медленнѣе и медленнѣе, какъ это видно изъ табл. 14 и рис. 15 табл. XII.

---

[1]) Бійль, изслѣдовавшій также эл.-возб. силу кадміевыхъ амальгамъ, тоже отрицаетъ существованіе среди нихъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній.

*

Таблица 14.

Ходъ возрастанія электровозбудительной силы въ элементѣ: Pb | $^1/_1$ $PbNO_3$ | сплавъ Pb + Hg, содержащій 55,6 ат. % Pb, при 20°.

Время въ минутахъ.	Разность потенціаловъ — въ десятыхъ доляхъ милливольта.	Возрастаніе разности потенціаловъ въ минуту — въ десятыхъ доляхъ милливольта.
0	63	
		137
2	337	
		83(?)
3	420	
		92
4	512	
		42
$5^1/_2$	575	
		31
$7^1/_2$	636	
		31
$9^1/_2$	698	
		20
$12^1/_2$	759	
		15
$17^1/_2$	832	
		11
$23^1/_2$	898	
		6
$33^1/_2$	959	
		2
$51^1/_2$	1020	
		1
$85^1/_2$	1060	

пока, наконецъ, не достигнетъ нѣкотораго предѣла, близкаго къ 0,1100 вольта, послѣ чего возрастаніе разности потенціаловъ прекратится. Предѣлъ этотъ наступаетъ иногда черезъ $1^1/_2$ часа послѣ снаряженія элемента, иногда же для этого требуется значительно большій промежутокъ времени.

Такимъ образомъ, если для всѣхъ сплавовъ съ большимъ, чѣмъ въ 33,3% содержаніемъ Hg, принять ихъ потенціалъ по отношенію къ чистому Pb равнымъ 0,1100 вольта, то мы на кривой электровозбудительной силы получимъ разрывъ сплошности. Правда, разрывъ этотъ далеко не соотвѣтствуетъ тѣмъ разрывамъ, которые получаются въ случаѣ образованія несомнѣнныхъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Это видно изъ слѣдующаго сопоставленія. Если мы разность потенціаловъ, появляющуюся между болѣе из-

мѣняемымъ металломъ (A) и его соединеніемъ съ другимъ металломъ (A_m B_n), сравнимъ съ разностью потенціаловъ между чистыми металлами (A и B), то получимъ

Для сплавовъ $Zn + Cu$ $\frac{Zn \mid Zn_2\,Cu}{Zn \mid Cu} = \frac{515v}{620v} = 0{,}83$ [1]).

« « $Zn + Sb$ $\frac{Zn \mid Zn\,Sb_2}{Zn \mid Sb} = \frac{556v}{610v} = 0{,}92$ [2]).

« « $Zn + Ag$ $\frac{Zn \mid Zn_4\,Ag}{Zn \mid Ag} = \frac{726v}{975v} = 0{,}75.$

« « $Sn + Ag$ $\frac{Sn \mid Sn\,Ag_4}{Sn \mid Ag} = \frac{256v}{300v} = 0{,}85.$

« « $Sn + Cu$ $\frac{Sn \mid Sn\,Cu_3}{Sn \mid Cu} = \frac{195v}{190v} = 1{,}03,$

тогда какъ для сплавовъ Pb и Hg эта величина равна только

$$\frac{Pb \mid Pb_2\,Hg\ (?)}{Pb \mid Hg} = \frac{110v}{765v} = 0{,}14.$$

Но все же, по аналогіи, этотъ разрывъ можно было бы приписать образованію соединенія Pb_2Hg, существованіе котораго еще недавно доказывали Г. Фай и Э. Нортъ.

Однако, на нашъ взглядъ, такое допущеніе врядъ ли было бы основательнымъ.

Въ самомъ дѣлѣ, если свинецъ даетъ со ртутью соединеніе Pb_2Hg, потенціалъ котораго при данныхъ условіяхъ опыта на 0,1100 вольта ниже потенціала чистаго свинца, то, построивъ элементъ и замкнувъ токъ, мы и должны были бы наблюдать эту разность потенціаловъ тотчасъ же, а не по прошествіи нѣсколькихъ часовъ. Во вторыхъ, тогда бы всѣ сплавы, болѣе богатые ртутью, чѣмъ соединеніе Pb_2Hg, имѣли бы потенціалъ или меньшій или, по крайней мѣрѣ, не большій, чѣмъ Pb_2Hg. На самомъ дѣлѣ мы видимъ (табл. 13) совсѣмъ не то. Начиная съ 32,7 ат. % Pb и ниже всѣ сплавы, сколько бы времени мы ни сохраняли ихъ въ растворѣ $PbNO_3$, не мѣняютъ сколько нибудь значительно своего потенціала, а амальгама, содержавшая на 1,8 частей Pb 98,2 частей Hg, черезъ 24 часа послѣ перваго измѣренія показывала тѣ же 0,0063 вольта, что и вначалѣ. Эти факты довольно плохо вяжутся съ представленіемъ объ опредѣленномъ химическомъ соединеніи Pb_2Hg. Мнѣ кажется, что описанное мною выше постепенное воз-

---

[1]) Вычислено по даннымъ Лори.

[2]) Эти и дальнѣйшія числа получены на основаніи данныхъ Гершковича.

растаніе разности потенціаловъ въ элементѣ происходитъ не вслѣдствіе образованія опредѣленнаго химическаго соединенія, а есть явленіе вторичное, результатъ химическаго взаимодѣйствія между сплавомъ и растворомъ $PbNO_3$: растворъ дѣйствуетъ на амальгаму и продуктомъ реакціи является вещество, которое съ чистымъ свинцомъ даетъ разность потенціаловъ въ 0,1100 вольта. Что это дѣйствительно такъ, подтверждаютъ слѣдующія наблюденія.

Снаряженъ былъ элементъ, котораго одинъ изъ электродовъ содержалъ 55,6 ат. $^0/_0$ Pb. Тотчасъ же измѣрена его электровозбудительная сила, которая оказалась равной 0,0063 вольта. Сосудикъ оставленъ въ покоѣ на $1^1/_2$ часа, по прошествіи которыхъ его электровозбудительная сила равнялась уже 0,1060 вольта. Послѣ этого (опытъ производился въ сосудикѣ, изображенномъ на рис. 9, табл. XI) стеклянной палочкой нѣсколько разрыхлена верхняя поверхность положительнаго электрода (амальгамы) и обнаженъ такимъ образомъ свѣжій слой амальгамы, — разность потенціаловъ моментально вновь упала до 0,0063 вольта. Черезъ $1^1/_2$ часа послѣ этого новое измѣреніе дало величину въ 0,1073 вольта. Стеклянной палочкой опять разрыхлена поверхность амальгамы—опять моментальное паденіе до 0,0063 вольта и т. д.

Ясно, что химическое измѣненіе свинцоваго сплава произошло только съ поверхности его, въ мѣстѣ соприкосновенія съ растворомъ $PbNO_3$. Обнаженіе слоя амальгамы, не подвергшагося еще дѣйствію $PbNO_3$, давало всегда одну и ту же величину въ 0,0063 вольта. Ясно также и то, что потенціалъ сплава, соотвѣтствующаго формулѣ Pb_2Hg, отличается отъ потенціала чистаго Pb также только на ничтожную величину въ 0,0063 вольта $\left(\frac{0,0063}{0,7645} = 0,008\right)$, и что разность потенціаловъ въ 0,1100 вольта соотвѣтствуетъ не опредѣленному соединенію Pb_2Hg, а продукту реакціи раствора $PbNO_3$ на свинцовую амальгаму, такъ что кривая, изображенная на рис. 15 табл. XII и табл. 14 показываютъ только скорость теченія этой реакціи [1]). Здѣсь напрашивается, впрочемъ, довольно серьезное возраженіе. Въ самомъ дѣлѣ, почему же растворъ $PbNO_3$ оказываетъ свое химическое дѣйствіе только на тѣ сплавы, которые содержатъ

[1]) Оригинальный случай, когда, не касаясь даже прибора, гдѣ совершается реакція, одними только послѣдовательными замыканіями тока и вычисленіями электровозбудительной силы можно прослѣдить скорость теченія химической реакціи. Въ чемъ именно заключается сущность реакціи, это еще пока не выяснено и составитъ предметъ дальнѣйшаго изслѣдованія.

свинца 33,3 ат. % и болѣе, и совершенно не дѣйствуютъ въ томъ же направленіи, какъ это видно изъ табл. 13, на сплавы съ меньшимъ содержаніемъ Hg? Точно также можно ли объяснить случайностью то обстоятельство, что именно съ этого же пункта (см. стр. 871) свинцовые сплавы становятся особенно хрупкими, и палочки при полировкѣ почти всѣ ломаются, чего не наблюдается со сплавами, содержащими менѣе 33% ртути? Отвѣтить на эти вопросы, по моему мнѣнію, слѣдовало бы такъ, что явленія эти, точно также какъ и наблюденія Г. Фая и Э. Норта (см. стр. 871), указываютъ только на то, что въ свойствахъ свинцовыхъ сплавовъ около 33% ртути дѣйствительно существуетъ какая-то переходная точка. Но это далеко еще не значитъ, что разрывъ долженъ быть объясненъ непремѣнно существованіемъ опредѣленнаго химическаго соединенія Pb_2Hg. По крайней мѣрѣ, тщательное изслѣдованіе электровозбудительной силы, точно также какъ и свойствъ плавкости, не допускаетъ предположенія о существованіи подобнаго соединенія.

Относительно мѣдныхъ амальгамъ въ литературѣ можно встрѣтить указанія на существованіе опредѣленнаго химическаго соединенія HgCu.

Я не приготовлялъ здѣсь цѣлой серіи сплавовъ, какъ въ предыдущихъ случаяхъ,—отчасти вслѣдствіе мѣшкотности ихъ приготовленія, отчасти потому, что нижеприведенныя краткія данныя казались мнѣ достаточными для выясненія интересовавшаго меня вопроса.

Таблица 15.

Электровозбудительная сила мѣдныхъ амальгамъ.

Элементы: Cu | $^1/_1$ $CuSO_45H_2O$ | Cu_xHg.

Содержаніе Cu въ ат. %.	Электровозбудительная сила въ десятыхъ доляхъ милливольта.
83,8	— 184
1,2	— 184
0	+ 2250

Сначала была изслѣдована разность потенціаловъ между чистой мѣдью (литая мѣдная палочка) и чистой ртутью въ нормальномъ растворѣ мѣднаго купороса. Она оказалась равной около 0,2250 вол. Затѣмъ кусокъ тонкой химически чистой мѣдной ленты былъ про-

кипяченъ въ ртути. Въ результатѣ получилась отлично проамальгамировавшаяся мѣдная лента и ртуть съ небольшимъ содержаніемъ мѣди. Анализъ показалъ, что лента содержитъ по вѣсу 62,19%, или переведя на ат. % — 83,8% Cu и 16,2 ат. % Hg. Ртуть же содержала мѣди всего 0,3% — 0,4% или переведя на атомные около 1 ат. % Cu.

Изслѣдованіе электровозбудительныхъ силъ показало, что какъ пластинка, такъ и жидкая амальгама имѣютъ потенціалъ не только не меньшій, но даже весьма замѣтно превышающій потенціалъ чистой мѣди. Что здѣсь замѣчательно, такъ это то, что ничтожнѣйшаго количества мѣди, растворенная въ ртути, оказалось достаточнымъ, чтобы совершенно маскировать потенціалъ ртути и сдѣлать его равнымъ мѣдному или даже нѣсколько больше послѣдняго [1]). То обстоятельство, что потенціалъ амальгамы былъ больше потенціала отлитой изъ чистой мѣди палочки, объясняется, на нашъ взглядъ, какъ и при Bi и Zn, тѣмъ, что въ первомъ случаѣ мы имѣемъ жидкость, а во второмъ твердое тѣло. Что это дѣйствительно такъ, видно изъ того, что, когда я сравнивалъ потенціалъ мѣдной амальгамы не съ мѣдной литой палочкой, а съ тонкой мѣдной лентой, изъ которой палочка была отлита, то разность потенціаловъ получилась уже не 0,0184 вольта, а только 0,0102 вольта. Во всякомъ случаѣ изъ вышеизложеннаго явствуетъ, что химическая природа мѣди даже при громадномъ разбавленіи ея ртутью (на 0,4 части Cu—99,6 частей Hg) остается совершенно неизмѣненной. Можно ли говорить послѣ этого, что мѣдь даетъ со ртутью опредѣленное химическое соединеніе, съ понятіемъ о которомъ у насъ такъ неразрывно связано представленіе о болѣе или менѣе глубокомъ измѣненіи химической природы вещества.

Глава III.

Микроструктура ртутныхъ сплавовъ.

Примѣненіе микроскопа (микрофотографіи) въ дѣлѣ изслѣдованія сплавовъ въ послѣднее десятилѣтіе оказалось столь плодотворнымъ, можно сказать, даже блестящимъ по своимъ результатамъ, что при рѣшеніи сложнаго и запутаннаго вопроса о строеніи ртутныхъ сплавовъ казалось небезполезнымъ обратиться за отвѣ-

---

[1]) Какъ этотъ, такъ и приведенные выше примѣры заставляютъ думать, что для ртути лучшей пробой на ея чистоту было бы опредѣленіе величины ея потенціала.

томъ и къ этому методу изслѣдованія, хотя уже a priori можно было думать, что именно здѣсь методъ изученія микроструктуры окажется весьма мало примѣнимымъ. Въ самомъ дѣлѣ, припомнимъ, что для изслѣдованія металлической поверхности подъ микроскопомъ необходимо прежде всего имѣть хорошо отполированный шлифъ. Между тѣмъ, не говоря уже о томъ, что для каждой ртутной системы нѣкоторые сплавы при обыкновенной температурѣ жидки и очень многіе кашеобразны, даже въ тѣхъ случаяхъ, когда ртутный сплавъ представляетъ изъ себя тѣло болѣе или менѣе твердое, рѣдко удается приготовить изъ него шлифъ, годный для изслѣдованія подъ микроскопомъ: въ большинствѣ случаевъ мягкая поверхность королька размазывается и амальгамируется застрявшей между отдѣльными кристаллами ртутью, и различить структуру сплава при такихъ условіяхъ довольно трудно даже при употребленіи различныхъ протравъ. Исключеніе въ этомъ отношеніи представляютъ можетъ быть только тѣ сплавы, въ которыхъ очень немного ртути, а также болѣе богатые ртутью кадміевые сплавы, настолько твердые, что довольно хорошо шлифуются. Но надо сказать, что если бы даже ртутные сплавы вообще хорошо шлифовались, то и тогда врядъ ли бы это очень много помогло дѣлу. Въ самомъ дѣлѣ, по сравненію съ Zn, Cd, Sn, Pb и Bi ртуть является металломъ менѣе измѣняемымъ. Если бы послѣ протравленія, напр. кислотой, въ результатѣ осталась жидкая ртуть, то она, конечно, не сохранила бы своей первоначальной формы, какъ это имѣетъ мѣсто въ случаѣ твердаго металла, а расползлась бы и разсосалась по остальной массѣ сплава, замаскировавъ его строеніе, что и наблюдается на самомъ дѣлѣ при протравленіи нѣкоторыхъ ртутныхъ сплавовъ. При подобныхъ условіяхъ микроскопическое изслѣдованіе амальгамъ врядъ ли дало бы какіе-нибудь положительные результаты, если бы по счастью не оказалось, что онѣ обладаютъ однимъ цѣннымъ свойствомъ: приготовленныя съ нѣкоторыми предосторожностями, онѣ и въ твердомъ видѣ сохраняютъ ровную, блестящую зеркальную поверхность, прекрасно отражающую лучи свѣта, и потому годную непосредствено для изученія подъ микроскопомъ.

Приготовить же сплавъ съ такой поверхностью можно слѣдующимъ образомъ: необходимо оба металла сплавить безъ доступа воздуха, напр. подъ слоемъ параффина или вазелиноваго масла (послѣднее при обыкновенной температурѣ жидко и потому въ обращеніи удобнѣе). Затѣмъ, пока сплавъ еще жидокъ, нужно, по-

мѣшивая, напр., желѣзной ложечкой, тщательно очистить весь сплавъ, особенно же верхнюю поверхность, отъ покрывающихъ ее иногда пленокъ и подъ слоемъ же вазелиноваго масла дать спокойно остыть. Въ результатѣ получится сплавъ съ очень хорошо отражающей лучи свѣта поверхностью. Если же нужно остудить сплавъ быстро, то можно вылить его въ холодное вазелиновое масло.

Къ сожалѣнію, при такомъ способѣ изслѣдованія, т. е. не приготовляя шлифовъ, трудно дать вполнѣ опредѣленный отвѣтъ на одинъ изъ самыхъ важныхъ вопросовъ — о степени однородности сплава или его дифференцировки. Тѣмъ не менѣе формы кристалловъ и общій характеръ кристаллизаціи выступаютъ даже и при такихъ условіяхъ съ довольно значительною ясностью и даютъ иногда интересныя указанія на природу сплава. Особенно наглядно это подтвердится при изученіи кадміевыхъ амальгамъ. Поэтому, принимая еще во вниманіе, что структура ртутныхъ сплавовъ до сихъ поръ еще остается весьма мало изученной, я считалъ нелишнимъ привести здѣсь результаты, полученные мною подобнаго рода изслѣдованіемъ, результаты, подтверждающіе тѣ выводы, которые пришлось сдѣлать въ двухъ предыдущихъ главахъ.

Какъ оказалось, висмутъ прекрасно кристаллизуется изъ ртути. Это обстоятельство даетъ возможность изслѣдовать структуру висмутовыхъ сплавовъ, что иначе было бы невозможно, такъ какъ при значительномъ содержаніи ртути висмутовые сплавы настолько хрупки, что легко разсыпаются въ порошокъ. Если взять довольно значительное количество висмута (нѣсколько сотъ граммовъ) и вести кристаллизацію медленно, то удается получить очень большіе превосходно образованные кристаллы, годные для непосредственнаго измѣренія гоніометромъ. По внѣшнему виду они поразительно напоминаютъ чрезвычайно характерные ромбоэдры чистаго висмута. Для изслѣдованія взятъ былъ сплавъ, содержавшій на 30 ат. % Bi—70 ат. % Hg. Полученные кристаллы были измѣрены. Уголъ при вершинѣ ромбоэдра оказался равнымъ 87°50′, а уголъ, образованный плоскостями ромбоэдра съ пинакоидомъ, равнымъ 123°28′. Если сравнить эти величины съ соотвѣтствующими данными, полученными Розе [1]) для чистаго висмута

87°40′	123°36′	(Розе)
87°50′	123°28′	(Пушинъ)

то мы получимъ полное совпаденіе въ обоихъ случаяхъ.

[1]) Rammelsberg, Handbuch der krystallographisch - physikalischen Chemie, 1, стр. 115.

Очевидно, изъ ртути выкристаллизовывается чистый висмутъ, и ничтожное количество ртути, которое онъ при этомъ увлекаетъ за собой — не что иное, какъ механическая примѣсь. Судя по этому, врядъ ли остается еще возможность говорить о существованіи опредѣленныхъ химическихъ соединеній между висмутомъ и ртутью, въ родѣ $HgBi_2$.

Структуру свинцовыхъ амальгамъ, богатыхъ ртутью, мнѣ не удалось изучить съ достаточной подробностью: если кристаллизовать свинецъ изъ ртути, то онъ выдѣляется въ такихъ мелкихъ кристаллахъ, что изслѣдованію невооруженнымъ глазомъ они не поддаются; съ другой стороны на поверхности королька структура



Рис. 1.

выражена настолько плохо, что въ микроскопъ ее тоже трудно различить. Что же касается до сплавовъ, богатыхъ свинцомъ, то ихъ кристаллизація, какъ можно было думать a priori, очень сходна съ кристаллизаціей чистаго свинца: мы видимъ здѣсь тѣ же взаимно перпендикулярныя направленія роста кристаловъ, характеризующія правильную систему, къ которой принадлежитъ свинецъ. Примѣръ такой кристаллизаціи представленъ на рис. 1, гдѣ изображенъ сплавъ, содержащій 90% свинца.

Структуру оловянныхъ амальгамъ мнѣ удалось изслѣдовать уже при разнообразномъ содержаніи ртути. Однако въ виду того, что для рѣшенія вопроса о существованіи опредѣленныхъ соединеній въ сплавахъ на основаніи ихъ микроструктуры, необходимо знать

строеніе чистыхъ металловъ, приходится нѣсколько остановиться на структурѣ чистаго олова.

Насколько можно судить по литературнымъ даннымъ, олову приписывается диморфный или даже триморфный характеръ. Принадлежность одного изъ видоизмѣненій къ квадратной системѣ считается теперь повидимому твердо установленной [1]). Другое или другія видоизмѣненія, какъ предполагается, принадлежатъ къ ромбической или даже правильной системѣ. Однако уже Беренсъ [2]), подробно изслѣдовавшій вопросъ о кристаллическихъ формахъ олова и его сплавовъ, подвергъ сомнѣнію такой взглядъ на структуру олова. Онъ говоритъ: «Пластинки (олова) имѣли очертанія шестистороннія или трехстороннія. Этотъ фактъ совсѣмъ не согласуется съ представленіемъ о квадратной системѣ .... но затрудненія исчезаютъ, если за основную форму принять кубовидный ромбоэдръ или ромбическую призму въ 120° .... Изломъ параллеленъ основанію гексагональной или ромбической призмы». Такимъ образомъ Беренсъ, не рѣшая вопроса окончательно, указываетъ все же на вѣроятность существованія гексагональной формы олова. Мнѣ кажется, что послѣ изслѣдованія оловянныхъ амальгамъ въ этомъ врядъ ли можетъ быть еще какое-либо сомнѣніе. Въ самомъ дѣлѣ, въ сплавѣ, содержавшемъ 17 ат. $^0/_0$ ртути, мнѣ удалось наблюдать на нижней поверхности королька прекрасно выраженную шестилучевую звѣзду.

Я изслѣдовалъ затѣмъ сплавы съ меньшимъ содержаніемъ ртути, гдѣ трудно было бы приписать гексагональную структуру какимъ-либо соединеніямъ олова со ртутью. Оказалось, что строеніе оловянныхъ сплавовъ выражено въ этой области вообще далеко не ясно, и что рѣзко очерченныя шестилучевыя звѣзды наблюдаются довольно рѣдко. Но все же при внимательномъ изслѣдованіи оказывается, что даже при содержаніи въ сплавѣ 3—4 ат. $^0/_0$ ртути, вся верхняя поверхность королька усѣяна кристаллами, въ которыхъ можно подмѣтить три болѣе рѣзко выраженныя линіи, наклоненныя другъ къ другу въ одной плоскости подъ угломъ въ 120° Направленія роста идутъ либо параллельно этимъ линіямъ, либо наклонены къ нимъ подъ угломъ въ 60°. Когда я обратился къ сплавамъ, болѣе богатымъ ртутью (35—40—50$^0/_0$), ихъ структура оказалась очень неясной. Тогда я попытался выкристаллизовать олово

---

[1]) Miller, Phil. Mag., 22, 273.

[2]) Behrens, Das Mikroskopische Gefüge der Metalle und Legirungen, 50—51.

изъ ртути. Приготовленъ былъ въ значительномъ количествѣ сплавъ изъ 20 ат. % олова и 80 ат. % ртути и подъ слоемъ парафина медленно охлажденъ. На нижней поверхности твердой фазы выкристаллизовались очень характерные листочки, которые подъ микроскопомъ обнаружили ясную гексагональную структуру. Они представляли изъ себя правильныя шестилучевыя звѣзды, углы которыхъ при измѣреніи оказались равными 60°. Направленія роста шли параллельно лучамъ звѣздъ или были къ нимъ наклонены подъ угломъ въ 60° [1]). Это обстоятельство указываетъ во первыхъ на принадлежность олова къ гексагональной системѣ и на большую устойчивость этой формы, не измѣнившейся подъ вліяніемъ весьма значительныхъ массъ ртути (80% ат. или 87% вѣсовыхъ) Во вторыхъ вышеприведенные факты устанавливаютъ, что въ сплавахъ олова со ртутью структура, начиная отъ чистаго олова и до сплавовъ съ весьма большимъ содержаніемъ ртути, остается все та же.

Гораздо лучше и рѣзче, чѣмъ въ оловянныхъ амальгамахъ, выражена кристаллизація въ сплавахъ ртути съ цинкомъ. Если мы обратимся сначала къ структурѣ самого цинка, то увидимъ, что для чистаго металла указано весьма большое число формъ. Такъ одни изслѣдователи, какъ Никльсъ, Розе, считаютъ его принадлежащимъ къ правильной системѣ, приписывая ему форму пентагональныхъ додекаэдровъ. Другіе, какъ Лоранъ и Гольмсъ, Варренъ де ла Рю, опредѣляютъ его въ видѣ ромбическихъ призмъ. Наконецъ третьи, самыя многочисленныя указанія, относятъ его къ гексагональной системѣ — въ видѣ гексагональныхъ пирамидъ (Штолба), гексагональныхъ призмъ (Розе, Нёггератъ), ромбоэдровъ (Морзе и Бёртонъ, Розе). Изслѣдованія Беренса, также какъ и новѣйшія изслѣдованія Термье, вполнѣ подтвердили принадлежность его къ гексагональной системѣ. Таковымъ же несомнѣнно цинкъ является и въ сплавахъ со ртутью.

Структуру Zn+Hg сплавовъ легче всего изучать на нижней поверхности корольковъ. Верхняя ихъ поверхность, помимо того, что структура выражена на ней весьма грубо, является еще матово-сѣрой и плохо отражаетъ свѣтъ. Въ сплавахъ, близкихъ къ чистому цинку, кристаллизація даже и на нижней поверхности является

[1]) Къ сожалѣнію, микрофотографіи, которыя я получилъ для оловянныхъ амальгамъ, оказались настолько неудовлетворительными съ точки зрѣнія фотографической техники, что я долженъ былъ отказаться отъ желанія помѣстить ихъ въ статьѣ.

еще неясной. Здѣсь можно замѣтить только поля, испещренныя полигональными очертаніями. Но по мѣрѣ возрастанія въ сплавѣ количества ртути, очертанія этихъ полигоновъ дѣлаются все яснѣе и яснѣе. Въ сплавѣ, содержащемъ 10°/₀ (ат.) ртути, можно уже замѣтить отдѣльные кристаллы, хотя систему ихъ опредѣлить еще трудно. При содержаніи въ сплавѣ около 15 ат. °/₀ ртути становится уже несомнѣннымъ, что они принадлежатъ къ гексагональной системѣ. Лучше всего кристаллизація выражена въ сплавахъ, содержащихъ около 25 ат. °/₀ Hg. Здѣсь можно замѣтить блестящія, рѣзко очерченныя и удивительно правильныя шестилучевыя звѣзды. Одна изъ такихъ звѣздъ изображена на рис. 2. При дальнѣйшемъ возрастаніи въ сплавѣ количества ртути, напр. при 35°/₀, формы кристалловъ становятся уже менѣе рѣзкими. Эта особенность свойственна, впрочемъ, всѣмъ вообще ртутнымъ сплавамъ: при нѣкоторомъ содержаніи ртути наблюдается максимумъ рѣзкости въ очертаніяхъ кристалловъ; дальнѣйшая прибавка ртути даетъ менѣе развитыя формы. Все же при 65—60 ат. °/₀ цинка еще совершенно ясно видны тѣ же шестилучевыя звѣзды. Разница заключается только въ томъ, что иногда не всѣ лучи звѣзды хорошо развиты. Иногда даже видны только одинъ или два луча. Въ сплавахъ, содержащихъ около 40 ат. °/₀ цинка, структура выражена уже весьма неясно. Но все же и здѣсь можно замѣтить тѣ же лучи, съ углами въ 60° между ними. Ясно, что отъ чистаго цинка и по крайней мѣрѣ вплоть до сплавовъ его съ 60 ат. °/₀ ртути характеръ кристаллизаціи остается постояннымъ.



Рис. 2.

Изъ всѣхъ изслѣдованныхъ мною сплавовъ ртути—сплавы ея съ кадміемъ представляютъ для изученія микроструктуры несомнѣнно наибольшій интересъ. Кристаллы кадміевыхъ амальгамъ очерчены такъ рѣзко, они представляютъ подчасъ подъ микроскопомъ такія прекрасныя и изящныя формы, какія мнѣ рѣдко приходилось наблюдать на какихъ бы то ни было другихъ сплавахъ; при этомъ полученіе ихъ не представляетъ почти никакихъ трудностей, такъ какъ кадміевыя амальгамы отлично кристаллизуются и долго сохраняются на воздухѣ не окисляясь. Подъ слоемъ же вазелина они могутъ сохраняться безъ измѣненія и не тускнѣя цѣлые годы.

Относительно самого кадмія еще до послѣдняго десятилѣтія держалось мнѣніе, что онъ кристализуется въ октаэдрахъ. Этотъ ходячій взглядъ былъ однако опровергнутъ Беренсомъ [1]), показавшимъ, что «отливки различныхъ образцовъ продажнаго кадмія никогда не давали октаэдровъ, а напротивъ, всегда прекрасныя шестилучевыя розетки и хорошо ограниченныя шестистороннія таблички». Недавно Термье [2]) вполнѣ подтвердилъ принадлежность кадмія къ гексагональной системѣ.

Если мы теперь обратимся отъ чистаго кадмія къ его сплавамъ со ртутью, то увидимъ, что и здѣсь сохраняется тотъ же шестилучевой характеръ кристалловъ; можно даже сказать, что эти формы достигаютъ здѣсь, благодаря присутствію ртути, высокой степени развитія и совершенства. Вмѣстѣ съ тѣмъ, однако, я долженъ замѣтить, что кадміевыя амальгамы по своей кристаллизаціи должны быть раздѣлены на двѣ категоріи, рѣзко отличающіяся другъ отъ друга. Къ одной категоріи принадлежатъ всѣ сплавы, содержащіе болѣе, къ другой— сплавы, содержащіе менѣе 63 ат. $^0/_0$ кадмія. Такимъ образомъ оказывается, что наблюденная мною при изслѣдованіи кривой плавкости точка излома около 63 ат. $^0/_0$ Cd имѣетъ вполнѣ реальное значеніе: сплавы, лежащіе на кривой по одну сторону точки излома — по направленію отъ нея къ кадмію — имѣютъ одну структуру, изображенную на рис. 3, тогда какъ лежащіе на вѣтви, идущей отъ точки разрыва къ чистой ртути, имѣютъ структуру, изображенную на рис. 5, 6 и 7 (см. стр. 900).

Если прибавлять къ чистому кадмію постепенно все большія и большія количества ртути, то при небольшомъ содержаніи ртути (5—10 ат. $^0/_0$) мы увидимъ подъ микроскопомъ, какъ и въ цинковыхъ сплавахъ, блестящія поля, испещренныя полигональными очертаніями. Тамъ, гдѣ всѣ очертанія полигона совершенно ясны, онъ представляется въ видѣ болѣе или менѣе правильнаго шестиугольника (необходимо значительное увеличеніе, болѣе чѣмъ въ 100 разъ).

Съ увеличеніемъ содержанія ртути на верхней поверхности королька уменьшается число мѣстъ, представляющихъ сплошныя сѣтчатыя поля; начинаетъ преобладать структура, изображенная на рис. 3. При увеличеніи въ 25 — 30 разъ здѣсь замѣтна только густая масса отдѣльныхъ свѣтлыхъ точекъ, перемежаю-

---

[1]) Ibid. Стр. 54.

[2]) Termier, Bulletins de la Société Mineralogique de France. *1901.*

щихся съ темными пространствами. При увеличеніи до 120 — 150 разъ ясно видно, что эти свѣтлыя точки суть только болѣе

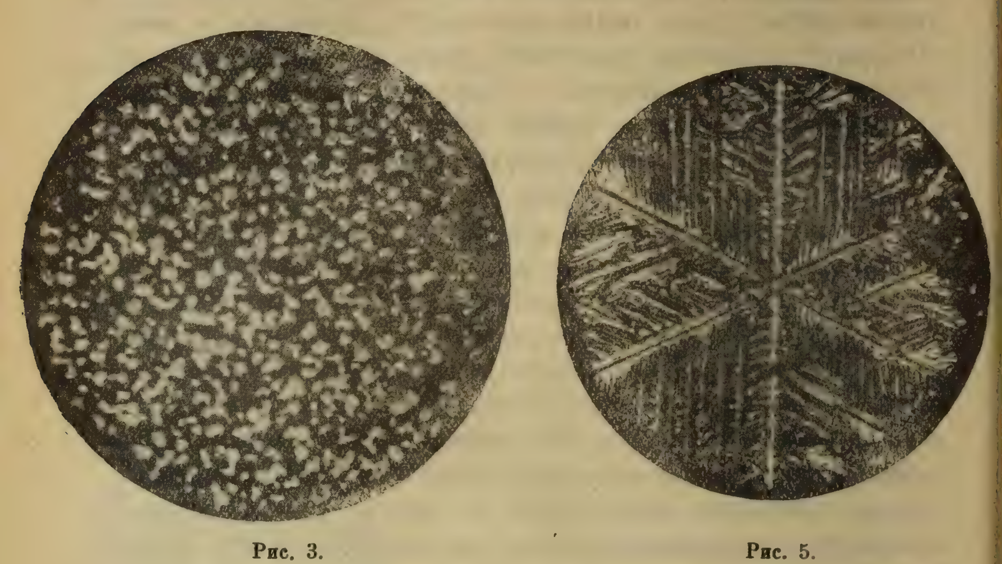


Рис. 3. Рис. 5.

выпуклыя части отдѣльныхъ многоугольныхъ кристалловъ, ограниченныхъ (тамъ, гдѣ всѣ грани ясно замѣтны) шестью сторонами.



Рис. 6. Рис. 7.

Грани кристалловъ лежатъ не въ одной и той же плоскости съ выпуклой ихъ частью и потому кажутся темными пространствами. Очевидно нѣтъ никакого коренного различія между этой структу-

рой и той, которая представляется въ видѣ сплошной сѣти полигональныхъ кристалловъ: разница вся въ томъ, что въ первомъ случаѣ сплавъ содержитъ гораздо больше ртути, чѣмъ въ послѣднемъ, и потому кристаллы могутъ расти гораздо свободнѣе, не въ одной только плоскости, сохраняя, однако, все тѣ же шестистороннія очертанія. Сколько бы мы затѣмъ ни прибавляли ртути къ сплаву, характеръ кристаллизаціи остается все тотъ же. И такъ продолжается вплоть до содержанія въ 63 ат. $^0/_0$ кадмія (прослѣжены разные сплавы до 63,5 ат. $^0/_0$)—безразлично, будемъ ли мы наблюдать структуру верхней или нижней поверхности королька—и на той и на другой структура выражена очень хорошо. Но стоитъ только прибавить къ сплаву съ содержаніемъ въ 63,5 ат. $^0/_0$ кадмія еще $1^0/_0$ ртути, какъ характеръ кристаллизаціи рѣзко измѣнится. Онъ яснѣе всего выраженъ при содержаніи въ сплавѣ $40^0/_0$ (ат.) ртути и представленъ на рис. 5, 6 и 7. На нижней поверхности королька тутъ уже трудно что-либо различить. Но зато на верхней поверхности бросаются въ глаза удивительно изящные кристаллы, имѣющіе форму правильныхъ шестилучевыхъ звѣздъ, пирамидъ, или форму древесныхъ листочковъ, каждая жилка которыхъ наклонена къ срединному нерву подъ угломъ близкимъ къ 60°. Подъ микроскопомъ они представляютъ удивительно красивую картину между прочимъ и потому, что особенно хорошо, лучше чѣмъ всѣ остальныя изъ изслѣдованныхъ мною амальгамъ, отражаютъ свѣтъ.

Но не одной только формой отличаются эти кристаллы отъ вышеописанныхъ полигональныхъ кристалловъ; важное отличіе ихъ состоитъ также и въ величинѣ: тогда какъ полигональные кристаллы различимы только при значительныхъ увеличеніяхъ, звѣздчатыя и древовидныя формы видимы даже простымъ глазомъ и часто достигаютъ размѣра въ 1 сантиметръ и болѣе.

Должно однако замѣтить, что и изъ полигональной кадміевой амальгамы можно при извѣстныхъ условіяхъ получить микроскопическія звѣздчатыя шестилучевыя формы. Если расплавленную полигональную амальгаму (значитъ сплавъ, содержащій кадмія болѣе, чѣмъ 63 ат. $^0/_0$) охлаждать медленно, то на нижней сторонѣ королька, гдѣ охлажденіе происходитъ значительно медленнѣе и равномѣрнѣе, чѣмъ на верхней, можно иногда замѣтить маленькія, обыкновенно не вполнѣ развитыя, шестилучевыя звѣздочки. То же самое въ значительно болѣе рѣзко выраженномъ видѣ можно получить и инымъ путемъ. Если расплавленную полигональную амаль-

гаму очень быстро охладить, выливъ ее въ сосудъ съ холоднымъ вазелиновымъ масломъ, то подъ микроскопомъ окажется, что все поле зрѣнія усѣяно громаднымъ количествомъ маленькихъ прекрасно выраженныхъ шестилучевыхъ звѣздочекъ (рисунокъ 4). Но эти звѣздочки, какъ по своему виду, такъ и по своей величинѣ, рѣзко отличаются отъ вѣтвистой кадміевой амальгамы (содержащей Cd менѣе 63 ат. %). Если примѣнить такое же быстрое охлажденіе къ вѣтвистой кадміевой амальгамѣ, то обычный характеръ ея кристаллизаціи нисколько не мѣняется: только рисунокъ становится тоньше и нѣжнѣе.

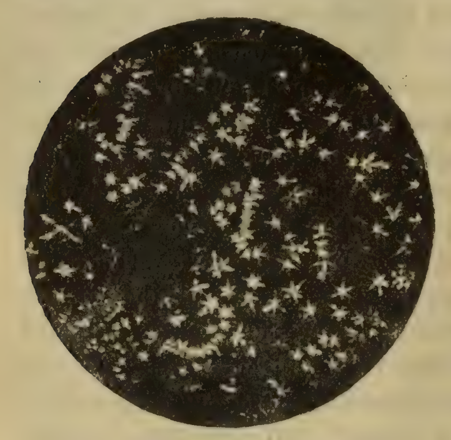


Рис. 4.

Такимъ образомъ, фактъ существованія двухъ родовъ кадміевыхъ амальгамъ: полигональной и вѣтвистой, соотвѣтствующихъ двумъ отрѣзкамъ кривой плавкости, должно признать несомнѣннымъ. Изъ этихъ двухъ разновидностей полигональная амальгама несомнѣнно представляетъ изоморфныя смѣси кадмія со ртутью, образованныя по формѣ кадмія.

Приходится, слѣдовательно, заключить, что вѣтвистая амальгама представляетъ твердые растворы (см. главу о плавкости) [1] кадмія со ртутью, образованные по формѣ ртути.

Это предположеніе было бы въ высшей степени вѣроятно, если бы не противорѣчило общепринятому взгляду на ртуть какъ на металлъ, принадлежащій къ правильной системѣ.

Однако изслѣдованіе микроструктуры амальгамъ невольно должно поставить вновь на очередь вопросъ о кристаллическихъ формахъ чистой ртути. Въ самомъ дѣлѣ, возьмемъ, напримѣръ, кадміевую амальгаму. Вѣтвистая кадміевая амальгама несомнѣнно принадле-

---

[1]) Что вѣтвистая амальгама не отвѣчаетъ опредѣленному соединенію кадмія со ртутью, слѣдуетъ уже изъ того, что повторные опыты каждый разъ подтверждали, что измѣненіе въ микроструктурѣ сплава происходитъ не въ какомъ-либо другомъ мѣстѣ, какъ именно около 63 ат. % кадмія. Это вполнѣ согласуется и съ результатами, добытыми по методу плавкости. Но формула соединенія $Cd_{63}Hg_{37}$ или даже $Cd_{17}Hg_{10}$ для металлическаго соединенія слишкомъ сложна для того, чтобы быть сколько-нибудь вѣроятной.

житъ къ гексагональной системѣ. Относительно ртути, какъ недавно еще и относительно кадмія, обыкновенно указываютъ, что она принадлежитъ къ правильной системѣ. Но въ такомъ случаѣ вѣтвь кривой плавкости въ кадміевой амальгамѣ, идущая отъ 63 ат. % до чистой ртути, должна была бы состоять изъ 2-хъ отрѣзковъ: одинъ соотвѣтствовалъ бы гексагональнымъ кристалламъ, другой — формамъ правильной системы. Между тѣмъ извѣстно [1]), что ничтожнѣйшее количество кадмія, прибавленное къ ртути, не понижаетъ, а повышаетъ температуру выдѣленія первыхъ кристалловъ, и что соотвѣтствующая вѣтвь кривой, какъ это видно изъ рис. 4 табл. X. является непрерывной. Спрашивается, гдѣ же лежитъ область выдѣленія ртути въ видѣ кристалловъ правильной системы? Отвѣтъ на этотъ вопросъ дать довольно трудно. Но вопросъ самъ собою отпадаетъ, если принять, что по крайней мѣрѣ въ сплавахъ съ кадміемъ, также какъ и съ оловомъ, ртуть способна переходить въ твердое состояніе въ гексагональной формѣ. Тогда станетъ понятной и та легкость, съ которою она даетъ изоморфныя смѣси съ такими гексагональными элементами, какъ кадмій и олово. Положеніе ртути въ періодической системѣ нисколько не противорѣчило бы такому предположенію. Въ самомъ дѣлѣ, во второмъ столбцѣ періодической системы вмѣстѣ со ртутью находятся Be, Mg, Zn и Cd. Для всѣхъ этихъ металловъ кристаллическая форма уже твердо установлена, и всѣ они оказались принадлежащими къ гексагональной системѣ. Не было бы ничего удивительнаго, если бы ртуть, ихъ аналогъ по химическимъ отношеніямъ, оказалась сходна съ ними и по своей кристаллической формѣ.

Заканчивая изложеніе результатовъ, добытыхъ нами при изученіи микроскопическаго строенія ртутныхъ сплавовъ, мы можемъ сказать, что структура сплавовъ Zn, Pb, Bi, Cd и Sn со ртутью оказалась въ общемъ сходною со структурой чистыхъ металловъ. Уже одно это обстоятельство дѣлаетъ существованіе опредѣленныхъ соединеній между ртутью и названными металлами сомнительнымъ. Если же сравнить результаты микроскопическаго изслѣдованія съ результатами, полученными по методу плавкости и путемъ измѣренія электровозбудительныхъ силъ, то полное совпаденіе результатовъ во всѣхъ 3-хъ случаяхъ невольно заставитъ насъ признать, что въ амальгамахъ тяжелыхъ металловъ мы имѣемъ дѣло съ образованіемъ твердыхъ растворовъ или изоморфныхъ смѣ-

[1]) Tamman, Z. ph. Ch. 3, 441.

*

сей, и что предположеніе о существованіи указанныхъ разными авторами опредѣленныхъ соединеній не находитъ себѣ сколько-нибудь серьезныхъ фактическихъ основаній.

Настоящая работа сдѣлана въ Электротехническомъ Институтѣ Императора Александра III въ физико - химической лабораторіи проф. Н. С. Курнакова.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

Изъ области циклическихъ соединеній.

139. О нѣкоторыхъ производныхъ циклогептана. Суберанъ. Дисуберилъ. Этилсуберанъ.

Вл. Марковникова.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ я описалъ кратко третичный гликолъ суберонпинаконъ $C_6H_{12}=COH-HOC=C_6H_{12}$, отвѣчающій дисуберилу или дициклогептану [1]). Въ настоящее время можно дать болѣе подробныя свѣдѣнія объ этомъ гликолѣ и соотвѣтствующемъ ему углеводородѣ. Способъ полученія послѣдняго служитъ еще новымъ подтвержденіемъ полной аналогіи химическихъ свойствъ какъ нафтеновъ, собственно, такъ и вообще циклическихъ соединеній съ парафинами и ихъ производными. Условія образованія уплотненныхъ углеводородовъ ряда циклогексана, изученныя въ нашей лабораторіи Н. Курсановымъ, показали, что образованіе дициклическихъ углеводородовъ изъ галоидныхъ производныхъ по способу Вюрца идетъ такъ же легко, какъ и синтезъ параффиновъ. Вторичные іодюры параффиновъ, уплотняясь въ присутствіи натрія, въ то же время даютъ начало двумъ побочнымъ реакціямъ, а именно: образуются олефины и часть іодюра везстановляется въ параффинъ по уравненіямъ:

$$C_nH_{2n+1}J = C_nH_{2n} + HJ$$
$$C_nH_{2n+1}J + HJ + 2Na = C_nH_{2n+2} + 2NaJ.$$

Переходъ отъ простыхъ цикловъ къ удвоеннымъ совершается вообще легко черезъ посредство кетоновъ. При возстановленіи ихъ на-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1895*. 4 (2).

тріемъ рядомъ съ алкоголемъ образованіе пинаконовъ идетъ гораздо легче, чѣмъ съ алифатическими кетонами, и количество бываетъ, при извѣстныхъ условіяхъ, весьма значительное, какъ это наблюдалось нами въ первый разъ на суберонѣ и повторилось потомъ при всѣхъ другихъ циклокетонахъ. Впослѣдствіи Валлахъ [1]) показалъ, что всѣ циклокетоны чрезвычайно легко уплотняются подъ вліяніемъ галоидоводородныхъ кислотъ, переходя въ удвоенные или утроенные непредѣльные циклокетоны по схемѣ:

$$2C_nH_{2n-2}O = (C_nH_{2n-4})_2O + H_2O$$

Но между тѣмъ какъ въ пинаконахъ мы всегда получаемъ частицы вполнѣ опредѣленнаго строенія, направленіе реакціи и мѣсто спаиванія двухъ или нѣсколькихъ частицъ, по способу Валлаха, остаются совершенно неразъясненными и Валлахъ не высказывается относительно строенія получающихся при этомъ кетоновъ.

Въ интересахъ провѣрки выводовъ изъ теоріи взаимнаго вліянія атомовъ мы позволимъ себѣ высказать здѣсь наши соображенія относительно продукта, полученнаго нами по Валлаху изъ суберона, но еще не вполнѣ изслѣдованнаго. Соображенія эти въ той-же мѣрѣ примѣнимы и къ другимъ аналогичнымъ циклическимъ кетонамъ. Реакція, въ извѣстной мѣрѣ аналогичная образованію окиси мезитила, форона и ихъ гомологовъ изъ алифатическихъ кетоновъ, протекаетъ, надо думать, слѣдующимъ порядкомъ:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \qquad\qquad | \\ CO-CH_2-CH_2 \end{matrix} =$$

суберонъ   суберонъ

$$= \begin{matrix} -CH_2 \\ -CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\begin{matrix} CH_2 - - - - \\ CO-CH_2- \end{matrix} + H_2O \quad \ldots (I)$$

непредѣльный дикетонъ.

т. е. въ простыхъ циклокетонахъ реакція направляется на **углеродъ, находящійся подъ ближайшимъ вліяніемъ сосѣдняго окисленнаго углерода.** По той же причинѣ вѣроятнѣе ожидать, что въ кристаллическихъ соединеніяхъ, которыя образуютъ эти кетоны съ галоидоводородными кислотами, галоидъ будетъ становиться вблизи къ окисленному углероду по формулѣ

$$\begin{matrix} -CH_2 \\ -CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH - \overset{|}{C}Cl - CO - CH_2- \quad \ldots\ldots (II)$$

[1]) Berl. Ber. 29, 1595.

чѣмъ и объясняется непостоянство и та легкость, съ какою присоединяется и отщепляется галоидоводородъ—фактъ давно извѣстный для третичныхъ галоидангидридовъ. Еще болѣе вѣроятно, что въ циклокетонахъ съ боковыми цѣпями двойная связь образуется съ углеродомъ, стоящимъ между карбониломъ и боковой цѣпью.

Такъ, напр., вѣроятная формула кетона, полученнаго изъ β-метилгексанона, будетъ

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-C=C-CH-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \quad\; | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH-CH_2 \;\; CO-CH_2-CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CH_3 \end{array}$$

Едва ли можно сомнѣваться, что конденсація совершается не прямо, какъ это обыкновенно принимается, а протекаетъ въ двухъ фазахъ. Сначала образуется хлоргидринъ $\begin{array}{c} -CH_2 \\ | \\ CClOH \\ | \\ -CH_2 \end{array}$, который тотчасъ реагируетъ съ другой частицей кетона съ выдѣленіемъ воды и соляной кислоты и съ образованіемъ уплотненнаго кетона (I). Менѣе вѣроятно предположеніе, что образовавшійся хлоргидринъ, реагируя съ другой частицей кетона, выдѣляетъ только воду, при чемъ прямо получается галоидное соединеніе

$$\begin{array}{l} -CH_2 \diagdown \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CCl-CH-CO- \\ -CH_2 \diagup \end{array} \quad \ldots\ldots \text{(III)}.$$

Противъ этого говоритъ то, что хлористыя соединенія, какъ полученное дѣйствіемъ соляной кислоты на метилциклогексанонъ, такъ и образующееся присоединеніемъ соляной кислоты къ непредѣльному дикетону, по наблюденію Валлаха, тождественны. То же найдено и нами. Чтобы объяснить это тождество при второмъ ходѣ реакціи приходится допустить весьма мало вѣроятное, съ точки зрѣнія теоріи вліянія, предположеніе, а именно: хлоръ отнимаетъ водородъ не у наименѣе гидрогенизированнаго углерода, находящагося притомъ же въ сосѣдствѣ съ карбониломъ (III), но двойная связь образуется исключительно въ кольцѣ. Напротивъ того, первый предполагаемый нами ходъ реакціи не требуетъ такого допущенія и формула хлоргидрина (II) вполнѣ соотвѣтствуетъ какъ однородности получающихся продуктовъ, такъ и легкости, съ которой происходитъ

въ обоихъ случаяхъ присоединеніе и отщепленіе соляной кислоты къ кетону. Получающійся изъ суберона этимъ путемъ хлоргидринъ будетъ отвѣчать кетоалкоголю

$$\begin{array}{lcl} & & CH_2- \\ & & \vert \\ \begin{array}{l}-CH_2\diagdown \\ -CH_2\diagup\end{array} & CH- & COH, \\ & & \vert \\ & & CO-CH_2- \end{array}$$

гликолъ котораго будетъ изомеренъ съ суберонпинакономъ.

Прежде чѣмъ мы перейдемъ къ описанію уплотненныхъ производныхъ суберана, не лишнее сказать нѣсколько словъ о нѣкоторыхъ простыхъ его соединеніяхъ, отчасти служившихъ матеріаломъ для ниже описываемыхъ веществъ.

Для полученія *суберола* мы возстановляли раньше суберонъ въ кипящемъ безводномъ алкоголѣ натріемъ. Такъ какъ при этомъ довольно значительное количество суберона превращалось въ пинаконъ, то испытаны были другіе способы для полученія лучшихъ выходовъ алкоголя.

По способу Вислиценуса, т. е. прибавленіемъ натрія къ смѣси равныхъ объемовъ суберона, эфира и воды, натрій реагируетъ очень медленно. Поэтому вода была замѣнена крѣпкимъ растворомъ поташа и къ эфиру прибавляли понемногу и въ небольшомъ количествѣ спиртъ. Реакція идетъ скорѣе, но для 24 гр. суберона требуется около 30 часовъ. Послѣ промывки эфирнаго раствора кислымъ сѣрнистымъ натріемъ и сушки поташемъ фракціонировка съ дефлегматоромъ дала 12 гр. алкоголя въ предѣлахъ 180°—185°. Остатокъ состоялъ главнымъ образомъ изъ пинакона.

Гораздо скорѣе оканчивается реакція, если брать на одинъ объемъ кетона 3 объема смѣси равныхъ количествъ эфира и спирта, равное по вѣсу кетона количество натрія и двойной объемъ противъ всей смѣси довольно крѣпкаго раствора поташа. Смѣсь помѣщается въ колбу съ обратнымъ холодильникомъ, охлаждаемую водою. По мѣрѣ прибавленія натрія въ водномъ слоѣ образуется осадокъ поташа, который растворяютъ въ водѣ. По окончаніи реакціи эфирный слой нейтрализуютъ слабой сѣрной кислотой, промываютъ двусѣрнистой щелочью и послѣ сушки поташемъ фракціонируютъ. Изъ 21 гр. суберона получено было 18 гр. суберола, т. к. 183°—185°. Остатокъ пинакона незначительный.

Бромистый суберилъ.

Суберолъ насыщался бромистоводородной кислотой и оставлялся до слѣдующаго дня. Затѣмъ, послѣ непродолжительнаго нагрѣванія

на водяной банѣ, бромидъ выдѣлялся водой, промывался слабымъ растворомъ соды, сушился хлористымъ кальціемъ и перегонялся подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Онъ не перегоняется безъ разложенія подъ обыкновеннымъ давленіемъ. При 40 мм. его т. к. 101,5°. Въ свѣжемъ видѣ это тяжелая безцвѣтная жидкость, довольно сильнаго запаха, напоминающаго керосинъ. Его $d^{15}_{15} = 1,299$. Отъ времени нѣсколько желтѣетъ. 0,2294 гр. вещества дали 0,2423 AgBr, т. е. 44,94°/₀Br. Требуется 45,20°/₀.

Суберанъ.

Располагая довольно значительнымъ количествомъ бромида, мы испытали полученіе изъ него углеводорода по способу Меншуткина и Волкова съ цинковой пылью. 24 гр. бромида и 27 гр. спирта въ 90°/₀ кипятились съ 25 гр. цинковой пыли, смѣшанной съ толченымъ стекломъ. Потомъ содержимое колбы отгонялось до-суха изъ масляной бани и перегонъ разбавляли водой. Получено 12 гр. (90°/₀) углеводородовъ. Остальное падаетъ отчасти на продукты уплотненія, оставшіеся въ колбѣ. Для очищенія отъ суберилена продуктъ обработывали въ болтушкѣ при охлажденіи и съ прибавленіемъ воды двухпроцентнымъ растворомъ хамелеона. Судя по количеству израсходованнаго хамелеона, примѣсь суберилена составляла около 20°/₀. Такъ какъ при возстановленіи іодида цинко-мѣдной парой мы раньше нашли приблизительно то же количество суберилена, то въ примѣненіи къ данному случаю полученіе изъ бромида не представляетъ никакого преимущества. Отогнанный водянымъ паромъ углеводородъ содержитъ еще, какъ показала реакція съ бромомъ, небольшое количество продуктовъ уплотненія суберилена, очень медленно окисляемыхъ хамелеономъ. Поэтому онъ былъ обработанъ сѣрноазотной кислотой и очищенъ затѣмъ обычнымъ путемъ.

Суберанъ вполнѣ перегоняется при 117°—117,3°, $H = 736$ мм., что совершенно совпадаетъ съ прежнимъ опредѣленіемъ; $d^{0}_{0} = 0,8253$, $d^{20}_{0} = 0,8093$, $d^{15}_{15} = 0,816$ (Вестфаль) съ вѣсами Вестфаля. (Вѣсъ воды при 0° = 2,01671; вѣсъ углеводорода при 0° = 1,6645, при 20° = 1,6323). Раньше мною найденъ $d^{0°}_{0°} = 0,8253$, $^{20°}_{0°} = 0,8094$ [1]).

---

[1]) Въ статьѣ о суберонѣ при уд. вѣсахъ суберана и суберилена вмѣсто $^{20°}_{0°}$ по ошибкѣ напечатано $^{20°}_{20°}$.

Самая крѣпкая азотная кислота не дѣйствуетъ на суберанъ, при обыкновенной температурѣ, какъ и на всѣ углеводороды, не имѣющіе боковыхъ цѣпей.

$$\text{Пинаконъ}\ \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \!\!>\! COH-HOC \!<\!\! \begin{array}{r} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$$

Третичный гликолъ дисуберила.

Послѣ отгонки до 190° суберола остатокъ иногда закристаллизовывается самъ собою или послѣ прибавки нѣсколькихъ готовыхъ кристалловъ. Для освобожденія отъ примѣси суберола, въ которомъ пинаконъ довольно легко растворимъ, остатокъ перегоняется въ струѣ водяного пара. Послѣ отгонки алкоголя и удаленія воды, кристаллы промываютъ небольшимъ количествомъ холоднаго бензина, отжимаютъ и перекристаллизовываютъ изъ горячаго бензина.

Пинаконъ кристаллизуется изъ горячихъ растворовъ въ бѣлыхъ иглахъ, нерастворимыхъ въ водѣ даже при кипѣніи и легко растворимыхъ въ эфирѣ, спиртѣ, бензолѣ и хлороформѣ. Онъ получается въ двухъ различныхъ формахъ. Кристаллы, полученные изъ растворовъ, плавятся при 75°—76°. Послѣ застыванія они при новомъ плавленіи показываютъ уже 79°—80°. Послѣ плавленія и новой перекристаллизовки т. пл. опять 75° — 76°. Изъ расплавленнаго состоянія кристаллизуются плоскими иглами, собранными концентрически. При сильномъ нагрѣваніи пинаконъ разлагается, переходя въ твердую, желтоватую, прозрачную, массу. При растираніи кристаллы сильно электризуются.

Сожженіе въ кислородѣ дало слѣдующее:

I. Вещества 0,192 гр. дали CO_2—0,520; H_2O—0,1909
II. Вещества 0,1709 » » CO_2—0,4632; H_2O—9,1826

Найдено:	Требуется:
I. C—73,85% H—11,51%	C—74,34%
II. C—73,92% H—11,86%	H—11,50%

Опредѣленія молекулярнаго вѣса по Раулю въ бензолѣ дали 251 и 240, требуется 228. Съ дымящей іодоводородной кислотой гликолъ легко переходитъ въ жидкій іодидъ.

При нагрѣваніи суберана въ запаянной трубкѣ при 100° съ азотной кислотой 1,4 углеводородъ растворился черезъ три часа. По испареніи на водяной банѣ всей азотной кислоты получились кристаллическія кислоты, отчасти бурѣющія при 100°, и немного нерастворимаго въ водѣ масла съ сильнымъ запахомъ нитропро-

дуктовъ. Оно легко удаляется кипяченіемъ съ водой, но окраска раствора не исчезаетъ съ животнымъ углемъ. Чистый эфиръ извлекаетъ изъ сухихъ кислотъ совершенно безцвѣтный продуктъ, который послѣ двухъ перекристаллизовокъ изъ горячей воды далъ достаточно чистую кислоту. Она довольно трудно растворима въ холодной водѣ. Изъ не вполнѣ насыщенныхъ теплыхъ растворовъ кристаллизуется въ тонкихъ прозрачныхъ четырехсторонних пластинкахъ, плавящихся при 103°—104°. Около 180° кислота слегка пожелтѣла, что указываетъ на небольшую примѣсь нитропродукта. Средняя натріевая соль давала осадокъ съ хлористымъ кальціемъ только при кипяченіи. Эта реакція и точка плавленія указывали на пимелиновую кислоту. То же подтвердилъ и анализъ серебряной соли: содержаніе серебра оказалось равнымъ 57,04°/₀. Требуется для $C_7H_{10}O_4Ag_2$—57,75°/₀. Суберанъ, какъ и слѣдовало ожидать, даетъ при окисленіи азотной кислотой преимущественно пимелиновую кислоту. Но рядомъ получаются и другія кислоты. Щавелевой кислоты не образуется. Не найдена и адипиновая кислота. Какъ болѣе трудно растворимая, она должна бы содержаться въ нашей пимелиновой и повысить какъ т. плавленія, такъ и содержаніе серебра въ серебряной соли; между тѣмъ, первые выдѣлившіеся изъ теплаго раствора кристаллы имѣли ту же т. плавленія. Повидимому, примѣсь состоитъ главнымъ образомъ изъ глутаровой кислоты, на что указываетъ легкая растворимость въ эфирѣ. Окисленіе, только медленнѣе, пойдетъ, безъ сомнѣнія, и въ открытыхъ сосудахъ.

Терпенъ C_7H_{10}.

Уже въ первой работѣ съ субѣрономъ мы упомянули о возможности полученія этого углеводорода изъ бромистаго суберилена [1]). Бромидъ получался или постепеннымъ смѣшеніемъ при охлажденіи растворовъ въ крѣпкой уксусной кислотѣ суберилена и брома, или прибавленіемъ къ охлажденному суберилену раствора брома въ бромистомъ каліи. Углеводородъ брался всегда совершенно чистый, съ температурой кипѣнія 114°—115°.

При нагрѣваніи бромида съ хинолиномъ, какъ и слѣдовало ожидать, получается обратно субериленъ. Съ алкогольнымъ ѣдкимъ кали реакція идетъ въ желаемомъ направленіи, хотя значительно осложняется побочными продуктами. Бромидъ нагрѣвали около

[1]) Ж. Р. Х. О. *1898*. 551. Journ. f. pr. Chemie 49. 430.

пяти часовъ въ кипящей водяной банѣ съ избыткомъ насыщеннаго при кипѣніи алкогольнаго раствора ѣдкаго кали, къ которому былъ прибавленъ еще сплавленный кали въ порошкѣ. Подъ конецъ нагрѣваніе велось въ масляной банѣ до кипѣнія спирта. По разбавленіи водой отгонялось водянымъ паромъ пока переходило масло. Изъ перегона масло отдѣлено, а водноалкогольная жидкость при насыщеніи хлористымъ кальціемъ выдѣлила еще нѣкоторое количество продукта, который былъ присоединенъ къ главной части. Она содержала еще значительное количество галоида и снова кипятилась съ порошкомъ сплавленнаго кали съ прибавленіемъ небольшого количества спирта. Теперь получился продуктъ легче воды, но съ небольшимъ содержаніемъ брома, почему онъ и обработывался хинолиномъ. Съ этой цѣлью онъ, послѣ промывки и сушки хлористымъ кальціемъ, приливался постепенно черезъ воронку въ пары кипящаго хинолина такимъ образомъ, что по мѣрѣ приливанія происходила въ то же время отгонка съ помощью небольшого дефлегматора съ термометромъ. Перегонъ до 170° собирали въ пріемникъ, содержавшій хлористый кальцій и снова приливали къ хинолину. Послѣ пятикратной перегонки продуктъ не содержалъ уже галоида. Отогнанный почти до температуры кипѣнія хинолина, послѣ быстрой промывки слабой сѣрной кислотой, онъ долженъ быть скоро просушенъ хлористымъ кальціемъ и фракціонированъ съ дефлегматоромъ. Кипѣніе началось около 114° и значительное количество перегналось до 140°, затѣмъ до 180° и наконецъ до 200°. Всѣ фракціи сильно обезцвѣчивали бромъ. Послѣ нѣсколькихъ фракціонировокъ выдѣлена часть, кипѣвшая 120°—121°. Низшая фракція содержала субериленъ.

Анализъ и свойства продукта показали, что мы имѣли несомнѣнно искомый простѣйшій терпенъ гептаметиленоваго ряда, суберенъ или суберотерпенъ

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-C\equiv \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad C \\ CH_2-CH_2-CH_2 / \end{array}$$

0,171 гр. дали: CO_2—0,5575, H_2O—0,1702, С—88,88$^0/_0$, Н—11,05$^0/_0$; требуется С—89,36$^0/_0$, Н—10,64$^0/_0$.

Углеводородъ этотъ болѣе густой консистенціи, чѣмъ субериленъ, и отличается отъ него болѣе рѣзкимъ запахомъ; онъ чрезвычайно легко окисляется на воздухѣ. Анализъ углеводорода, полученнаго при первомъ приготовленіи, сдѣланный на другой день, далъ только С—87,67$^0/_0$ и Н—11,49$^0/_0$. При медленномъ кипѣніи онъ иногда полимеризуется съ выдѣленіемъ большого количества тепла, превращаясь въ смолу. Натрій сильно реагируетъ на него при кипѣніи и обра-

зуетъ почти черный порошокъ. Съ бромомъ въ растворѣ хлороформа при охлажденіи реагируетъ энергично съ выдѣленіемъ бромоводорода.

Съ дымящей іодистоводородной кислотой даетъ масло. Полученіе углеводорода съ одинаковыми результатами повторялось два раза. Въ виду незначительныхъ выходовъ продукта мы должны были прекратить изслѣдованіе его производныхъ.

Было испытано также полученіе терпена изъ $C_7H_{11}Cl$ для сравненія его свойствъ съ терпеномъ изъ суберилена. Этотъ хлоридъ, получающійся при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на суберонъ, описанъ нами раньше. Смѣсь хлоридовъ, получающихся при этой реакціи, нагрѣвалась въ запаянной трубкѣ съ избыткомъ алкогольнаго ѣдкаго кали пять часовъ при 180°—200°. Разбавленная водой жидкость перегонялась съ парами воды и легкій продуктъ, еще содержавшій хлоръ, послѣ сушки, фракціонировался. Кипѣніе началось около 120° и первая небольшая фракція, не содержавшая хлора, по всѣмъ свойствамъ напоминала описанный терпенъ. Она также образуетъ продукты замѣщенія съ натріемъ.

Мы принимаемъ для углеводорода ацетиленовое строеніе, т. е. предполагаемъ нормальный ходъ отщепленія галоидоводородовъ, пока дальнѣйшія изслѣдованія не докажутъ противнаго. Хотя реакція съ натріемъ какъ бы указываетъ на присутствіе группы CH, но съ натріемъ реагируетъ и этилметилацетиленъ, не содержащій CH.

Кромѣ терпена изъ бромида получаются еще высококипящіе продукты уплотненія, сильно реагирующіе съ бромомъ. Изъ среднихъ частей продукта реакціи можно выфракціонировать часть, кипящую при 173°—175°, представляющую ничто иное, какъ непредѣльный этиловый эфиръ формулы $C_7H_{11}OC_2H_5$, образующійся на счетъ непредѣльнаго бромида $C_7H_{11}Br$ и алкоголята. Составъ его подтвержденъ анализомъ:

0,1890 гр. вещества дали CO_2 — 0,5348, H_2O — 0,1998 или C — 77,20%, H — 11,74%; требуется: C — 77,14%, H — 11,44%.

Эта жидкость, довольно пріятнаго эфирнаго запаха, присоединяетъ бромъ.

Дисуберилъ $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \!\!>\! CH-CH \!<\!\! \begin{array}{r} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$. При

[1]) Ж. Р. Х. О. *1893*. 369. Journ. f. pr. Ch. 49. 415.

содѣйствіи Льва Якуба. 107 гр. бромида, 250 к. с. абсолютнаго эфира и 20 гр. проволоки натрія оставлялись около 70 часовъ при обыкновенной температурѣ и потомъ нагрѣвались 5 час. до кипѣнія эфира съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Избытокъ натрія уничтожался прибавленіемъ воднаго спирта, бромистый натрій растворялся въ водѣ и эфирный слой сушился хлористымъ кальціемъ. Послѣ отгонки эфира съ большимъ дефлегматоромъ, остатокъ, не содержавшій даже слѣдовъ галоида, фракціонировался съ короткимъ дефлегматоромъ.

Получено: 1) до 130°—19,2 гр.2) 130°—215°—1,2 гр. 3) 215°—285°—1,4 гр. 4) 285°—291°—14,3 гр. (большая часть при 289°). 5) 291°—297°—9 гр. Остатокъ 2 грамма.

Такимъ образомъ около половины бромида дала смѣсь суберона съ суберилeномъ, запахъ котораго ясно замѣчался въ первой фракціи.

Три послѣднія фракціи вмѣстѣ съ остаткомъ обработывались при охлажденіи сѣрноазотной кислотой для удаленія продуктовъ уплотненія суберилена. Существенно необходимо прибавлять кислоту понемногу, тщательно охлаждая и взбалтывая осторожно, иначе можетъ произойти сильное разогрѣваніе и потеря продукта. Однажды такимъ образомъ было утрачено болѣе половины вещества. Послѣ промывки щелочью, сушки и кипяченія съ натріемъ углеводородъ снова взбалтывается съ нѣсколькими каплями купороснаго масла и сушится сплавленнымъ ѣдкимъ кали. При фракціонировкѣ изъ Вюрцевской колбочки съ шариками большая часть перегонялась при 287°—290°.

Дисуберилъ представляетъ густую, безцвѣтную жидкость, кипящую при погруженномъ термометрѣ и H=728 мм. при 290°—291°. Уд. в. его d_0^0=0,9195; $\frac{20^\circ}{0^\circ}$ = 0,9069 (вѣсъ вещества при 0° = =0,81195, при 20°=0,8008, вода при 0°=0,8830).

Сожженіе велось въ кислородѣ; вещество помѣщалось въ лодочкѣ съ порошкомъ окиси мѣди и отвѣшивалось въ трубочкѣ съ притертой пробкой.

1) Вещества 0,2039 дали C_2O — 0,6458, H_2O — 0,2517; 2) 0,2091 гр. дали CO_2—0,6606 H_2O — 0,2558, (другого приготовленія).

Найдено:	I. C—86,41%	II. 86,18%	Нужно:	86,51%
	H—13,83%	13,63%		13,49%

Дѣйствіе на углеводородъ разныхъ реактивовъ.

Концентрированная сѣрная кислота не дѣйствуетъ замѣтно даже при 100°. Дымящая сѣрная кислота тотчасъ же темнѣетъ,

углеводородъ медленно исчезаетъ, превращаясь большею частію въ углистую массу съ образованіемъ сѣрнистой кислоты и небольшого количества сульфокислоты, баріевая соль которой трудно кристаллизуется.

Марганцовокаліевая соль въ присутствіи соды дѣйствуетъ очень слабо и медленно.

Бромъ въ присутствіи бромистаго алюминія реагируетъ легко, но реакція протекаетъ не всегда одинаково. Получаются кристаллическіе продукты, почти нерастворимые въ кипящемъ спиртѣ, и смола. Мы обратили на эту реакцію особое вниманіе, разсчитывая получить пентабромтолуолъ. При двукратномъ повтореніи намъ только одинъ разъ удалось выдѣлить достаточно чистый продуктъ. Смолы удалялись промывкой холоднымъ бензоломъ, а остатокъ нѣсколько разъ кристаллизовался изъ горячаго бензола и окончательно очищался возгонкой. Полученныя короткія бѣлыя иглы плавились при 278° — 282°. Хотя кристаллы не были вполнѣ однородны, но всѣ свойства указывали на то, что они состояли преимущественно изъ пентабромтолуола.

Эта реакція интересна въ томъ отношеніи, что дисуберилъ даетъ тотъ же продуктъ, какъ и суберанъ. Происходитъ не только распаденіе частицы, но въ то же время изомеризація семичленнаго кольца въ шестичленное.

Реакція эта можетъ служить для открытія суберона и дисуберила въ присутствіи другихъ углеводородовъ, если только между ними нѣтъ такихъ, которые сами способны давать производныя толуола.

Дымящая азотная кислота при охлажденіи реагируетъ очень медленно, при обыкновенной температурѣ гораздо легче и съ разогрѣваніемъ. Но для полнаго окисленія требуется продолжительное кипяченіе.

Этилсуберанъ $C_7H_{13}C_2H_5$

(При содѣйствіи Л. Якуба).

Н. Курсановъ нашелъ, что лучшіе выходы замѣщенныхъ нафтеновъ получаются, если брать двѣ частицы цинкалкила на одну частицу галоиднаго соединенія. Согласно этому на 57 гр. бромистаго суберила взято 50 гр. цинкэтила, т. е. въ значительномъ избыткѣ. Цинкэтилъ помѣщался въ литровой колбѣ, съ обратнымъ холодильникомъ и ртутнымъ запоромъ; колба наполнялась предварительно

сухой угольной кислотой. Бромистый суберилъ приливался по каплямъ черезъ воронку.

При обыкновенной температурѣ реакція не замѣчается, но при подогрѣваніи колбы на водяной банѣ каждая капля бромида реагировала спокойно съ выдѣленіемъ газовъ, при чемъ не требуется уже внѣшняго нагрѣва.

Послѣ медленнаго прибавленія всего бромида колба нагрѣвалась 1 часъ на сильно кипящей банѣ, при чемъ выдѣленія газовъ болѣе не замѣчалось и реакція считалась оконченной.

По разложеніи смѣси льдомъ и отгонки водянымъ паромъ получено 32 гр. смѣси углеводородовъ, т. е. 80% теоретическаго.

По раствореніи гидрата цинка соляной кислотой получилось очень немного маслообразныхъ продуктовъ конденсаціи, трудно летучихъ съ парами воды. Эту часть не слѣдуетъ присоединять къ главной и вообще вести перегонку паромъ лишь до тѣхъ поръ, пока углеводородъ перегоняется легко. Въ противномъ случаѣ продуктъ трудно очищается. Для удаленія непредѣльныхъ соединеній продуктъ обработывался съ помощью турбины 4%-нымъ растворомъ хамелеона въ присутствіи соды въ болтушкѣ при охлажденіи. Израсходовано 100 к. с. хамелеона. Затѣмъ отогнанные паромъ углеводороды обработывались послѣдовательно сѣрноазотной кислотой при охлажденіи и при обыкновенной температурѣ, промывались и высушенные кипятились надъ натріемъ, снова промывались небольшимъ количествомъ купороснаго масла и послѣ сушки сплавленнымъ ѣдкимъ кали фракціонировались съ дефлегматоромъ. Послѣ 4-хъ фракціонировокъ получилось 3 гр. съ т. к. 112°—120°, состоящихъ почти изъ чистаго суберана и 9 гр. т. к. 162°—165°.

Послѣ новой фракціонировки получена т. к. 163,5° — 164°. Анализъ далъ слѣдующее:

0,1318 гр. вещества дали CO_2—0,4141, H_2O—0,1698.

Найдено:	C—85,70%	H—14,33%
Требуется	C—85,62%	H—14,38%.

Кріоскопическое опредѣленіе частичнаго вѣса въ бензольномъ растворѣ дало $M = 117,3$, требуется 126.

Этилсуберанъ или этилгептаметиленъ есть подвижная безцвѣтная жидкость съ слабымъ запахомъ чистыхъ углеводородовъ. При $H = 740$ мм. съ нормальнымъ термометромъ онъ кипитъ 163°—163,5° и имѣетъ $d_0^0 = 0,8299$, $d_0^{20°} = 0,8152$.

Вѣсъ углеводорода при 0° = 0,7328 гр., при 20° = 0,7200, вѣсъ воды при 0° = 0,8830 гр.

Интересно, что, не смотря на довольно значительное повышеніе частичнаго вѣса и температуры кипѣнія, этотъ второй членъ гомологичнаго ряда гептаметилена разнится по уд. вѣсу при $\frac{20^\circ}{0^\circ}$ отъ суберана лишь на 0,0059. Метилсуберанъ долженъ имѣть приблизительно температуру кипѣнія 141° и $d_{0}^{20^\circ} = 0{,}812$. Недавно Валлахъ получилъ метиленсуберанъ $C_7H_{12} = CH_2$ [1]), кипящій при 138°—140°, $d_{20^\circ}^{20^\circ} = 0{,}824$, что отвѣчаетъ $d_{0^\circ}^{20^\circ} = 0{,}815$. Разница при двойной связи въ боковой цѣпи въ уд. в. весьма незначительна, какъ обыкновенно у параффиновъ и олефиновъ. Мною раньше описанный субериленъ, у котораго двойная связь внутри кольца, кипитъ 114,5°,—115° и его $d_{0^\circ}^{20^\circ} = 0{,}8245$. Здѣсь, напротивъ, уд. в. непредѣльнаго углеводорода повысился на 0,0152. Отсюда можно заключить, что двойная связь внутри цикла повышаетъ уд. в. болѣе значительно, чѣмъ въ боковыхъ цѣпяхъ.

Около 2 к. с. этилсуберана прибавлены къ 50 к. с. красной азотной кислоты. Съ такимъ объемомъ кислоты углеводородъ реагируетъ спокойно, безъ сильнаго разогрѣванія, если оставить смѣсь безъ взбалтыванія. Реакцію оканчиваютъ на водяной банѣ и кислоту выпариваютъ. Явленія здѣсь тѣ же, которыя указаны при окисленіи суберана. Но подъ конецъ выпариванія азотной кислоты замѣчался сильный запахъ уксусной кислоты.

Получилась преимущественно пимелиновая кислота, которая очищалась, какъ сказано при суберанѣ. Она плавилась при 104°—105°. Въ остаткѣ, нерастворимомъ въ эфирѣ, содержалась щавелевая кислота.

Пимелиновая кислота является здѣсь нормальнымъ продуктомъ распаденія этилсуберана въ мѣстѣ нахожденія третичнаго водорода:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH.C_2H_5 \\ CH_2-CH_2-CH_2 \diagup \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_2-CH_2-CO_2H \end{array} + C_2H_2O_2$$

---

[1]) Lieb. Ann. 314. 156.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

140. Есть-ли субeранъ въ нефти?

Вл. Марковникова.

Мною уже раньше дѣлались попытки къ отысканію суберана въ кавказской нефти, но безрезультатно. Обладая теперь болѣе обстоятельнымъ знакомствомъ со свойствами различныхъ формъ предѣльныхъ углеводородовъ, я снова попытался найти его въ имѣвшейся у меня вполнѣ очищенной фракціи, кипѣвшей 114°—116°.

634 гр. углеводорода послѣ двухъ новыхъ фракціонировокъ дали:

1) 110°—112°, $d^{15^\circ}_{15^\circ}=0,743$; 35 гр. 2) 112°—113°, d=0,740; 84 гр. 3) 113°—114°, d=0,741; 142 гр. 4) 114°—115°, d=0,743; 65 гр. 5) 115°—116°, d=0,743; 134 гр. 6) 116°—117°, d=0,750; 90 гр. [1]).

Раньше для фракціи 116°—118° мною былъ найденъ тотъ же уд. в. $^{15^\circ}_{15^\circ}=0,748$ [2]). Въ слѣдующихъ фракціяхъ 118°—120°, 120°—122° и 122° — 124°, содержащихъ метадиметилнафтенъ и его изомеры (октонафтены), $d^{15^\circ}_{15^\circ}=0,748$, 0,756 и 0,762 хотя и замѣчается повышеніе уд. в., но незначительное. Разница въ уд. в. фракціи 116° — 117° и суберана $d^{15^\circ}_{15^\circ}=0,816$ на столько велика, что въ этой фракціи суберанъ могъ содержаться лишь въ незначительномъ количествѣ, или же совсѣмъ отсутствовать. Чтобы выяснить этотъ вопросъ, я воспользовался постоянствомъ суберана съ крѣпкой азотной кислотой. Съ этой цѣлью 795 к. с. углеводорода съ т. к. 114°—118°, очень тщательно выфракціонированнаго, обработывались послѣдовательно сначала небольшимъ количествомъ азотной кислоты 1,53, съ разогрѣваніемъ до 60°, а подъ конецъ съ 2—3 об. въ болтушкѣ при температурѣ не выше 25°—27°, до тѣхъ поръ, пока углеводородъ давалъ едва замѣтное разогрѣваніе съ свѣжей кислотой. Послѣ обычныхъ очистокъ осталось 10 к. с. $W=0,750$. При дефлегмаціи получены фракціи: ниже 116° очень немного, 116° — 117° главная и остатокъ 117°—118° уд. в. $^0_0=0,7627$.

Анализъ главной фракціи далъ слѣдующее:

0,1818 гр. дали CO_2—0,5658, H_2O—0,2467, что отвѣчаетъ C — 84,89%, H—15,18%. Требуется для C_7H_{14}: C—85,61%, H—14,39%, для C_8H_{18}: C—84,14%, H—15,86%. Среднее для этихъ веществъ: C—84,87%, H—15,07%.

---

[1]) Опредѣленіе уд. в. вѣсами Вестфаля (*W*).

[2]) Ж. Р. Х. О. 30. 59. Lieb. Ann. 301. 172.

Сожженіе фракціи низшей дало то же количество водорода 15,15°/₀. Углеродъ былъ потерянъ.

Температуры кипѣнія и уд. вѣса для четвертичныхъ углеводородовъ найдены нами раньше слѣдующіе:

Триметилэтилметанъ 49,7°, $d^{0°}_{0°} = 0,6662, {}^{20°}_{0°} = 0,6488$.

Триметилпропилметанъ 78°, $d^{0°}_{0°} = 0,6910, {}^{20°}_{0°} = 0,6743$.

Для триметилбутилметана вѣроятныя величины 106° (?), $d^{0°}_{0°} = 0,716$ (?)

Для триметиламилметана 130° (?), $d^{0°}_{0°} = 0,704$ (?)

Нормальный октанъ 124°, $d^{0°}_{4°} = 0,7188$, $d^{17°} = 0,7032$.

Такъ какъ послѣ обработки азотной кислотой здѣсь не могло быть третичныхъ углеводородовъ, то, принимая во вниманіе эти величины и найденый уд. в. углеводорода, очевидно, что онъ представляетъ смѣсь параффиновъ, можетъ быть триметилбутилметана и нормальнаго октана, съ примѣсью циклическаго углеводорода. Послѣднимъ, судя по точкѣ кипѣнія, можетъ быть только гептаметиленъ. Присутствіе его въ кавказской и другихъ сортахъ нефти представляется такимъ образомъ весьма вѣроятнымъ.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

141. Принципъ химическаго равновѣсія. (По поводу такъ называемой изомеризаціи α-окисей олефиновъ въ алдегиды и кетоны).

Вл. Марковникова.

Въ своей очень интересной работѣ съ α-окисями К. Красускій съ помощью весьма остроумнаго предположенія пытается рѣшить вопросъ, какимъ путемъ, при нагрѣваніи съ водой, окиси въ зависимости отъ ихъ строенія переходятъ въ изомерные съ ними алдегиды или кетоны [1]). Это явленіе изомеризаціи, извѣстное уже довольно давно, оставалось до сихъ поръ неразъясненнымъ, такъ какъ прежнія объясненія нельзя считать удовлетворительными. К. Красускій установилъ экспериментально два факта, очень важныхъ для разъясненія вопроса. 1) Прежнія наблюденія, указывавшія

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 565.

на превращеніе α-гликоловъ при нагрѣваніи съ водой въ алдегиды и кетоны, производились съ не вполнѣ чистыми веществами. Провѣрочные опыты К. Красускаго показали, что гликолы съ водой въ нейтральной (вѣроятно также и въ слабощелочной) средѣ не измѣняются даже при 237°—287°. 2) Для превращенія гликоловъ и для изомеризаціи окисей необходимо присутствіе кислоты.

Наблюденія К. Красускаго надъ постоянствомъ гликолей, мнѣ кажется, вполнѣ опровергаютъ предположеніе Байера, что гликолы переходятъ въ алдегиды черезъ посредство непредѣльныхъ алкоголей по слѣдующимъ равенствамъ:

$$CH_2OHCH_2OH - H_2O = CH_2 = CHOH$$
$$CH_2 = CHOH + H_2O = CH_3 - CH(OH)_2$$
$$CH_3 - CH(OH)_2 - H_2O = CH_3CHO$$

К. Красускій для объясненія изомеризаціи допускаетъ, что при дѣйствіи кислотъ на окиси, рядомъ съ нормальнымъ ходомъ реакціи: $CH_2-CH_2 + HCl = CH_2ClCH_2OH$
$\diagdown O \diagup$

дающимъ хлоргидрины, образуются еще въ очень небольшомъ количествѣ хлорноватистые эфиры

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + HCl = CH_3CH_2OCl$$

Послѣдніе, какъ соединенія мало постоянныя, распадаются на соляную кислоту и алдегидъ (въ другихъ случаяхъ кетонъ) $CH_3CH_2OCl = CH_3CHO + HCl$.

Такое предположеніе возможно. Но если это такъ, то столь же вѣроятно, что при соединеніи непредѣльныхъ углеводородовъ съ $ClOH$ рядомъ съ главнымъ продуктомъ—хлоргидриномъ, образуются также и хлорноватистые эфиры, напр. $CH_2 = CH_2 + ClOH = CH_3CH_2OCl$. Отсюда вытекаетъ, что при приготовленіи хлорангидридовъ должны всегда получаться алдегиды и кетоны. Хотя такой случай былъ замѣченъ К. Красускимъ для хлоргидрина триметилэтиленгликола, но лишь при перегонкѣ продуктовъ реакціи съ водой [1]), когда метилизопропилкетонъ очевидно образовался изъ хлоргидрина. При приготовленіи другихъ хлоргидриновъ образованія соотвѣтственныхъ продуктовъ изомеризаціи окисей Красускій, повидимому, не наблюдалъ.

[1]) Ж. Р. Х. О., 34, 288.

*

Работа К. Красускаго въ высшей степени интересна, потому что она, подобно изслѣдованіямъ Эльтекова, а также новѣйшимъ изслѣдованіямъ Михаэля и немногихъ другихъ, представляетъ провѣрку тѣхъ общихъ принциповъ и нѣкоторыхъ изъ нихъ выводовъ, которые, по моему мнѣнію, должны быть исходнымъ пунктомъ для объясненія всѣхъ химическихъ превращеній.

Основываясь на тождествѣ хлоргидрина пропилена, полученнаго присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ пропилену, или соляной кислоты къ окиси пропилена, а также на тождествѣ дихлоргидриновъ глицерина, полученныхъ какъ прямо изъ глицерина и соляной кислоты, такъ и присоединеніемъ ея къ эпихлоргидрину, я, благодаря этимъ немногимъ фактическимъ даннымъ, позволилъ себѣ въ полемикѣ съ Анри съ достаточной опредѣленностью выставить такое положеніе: «Повидимому *вообще* HO, при низкихъ температурахъ, оказываетъ предпочтительное сродство къ наименѣе гидрогенизированному углероду» [1]). Выраженіе «повидимому» обусловливалось главнымъ образомъ работой Бутлерова съ продуктами присоединенія хлорноватистой кислоты къ изобутилену, приводившей, казалось, къ противоположному выводу. Несмотря на доступность, уже въ то время, изобутилена, я считалъ неудобнымъ провѣрять изслѣдованія моего уважаемаго учителя и предпочелъ предоставить выясненіе этого противорѣчія будущему, заранѣе убѣжденный въ вѣрности моего мнѣнія. Теперь, когда тщательными изслѣдованіями Михаэля и Красускаго вполнѣ подтвердилась справедливость указанной законности, я еще съ большей смѣлостью могу позволить себѣ слѣдовать тѣмъ выводамъ, которые, мнѣ кажется, вытекаютъ изъ общей теоріи взаимнаго вліянія атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ.

Извѣстно, что галоидгидрины превращаются въ окиси особенно легко въ присутствіи щелочей; менѣе легко въ присутствіи другихъ основныхъ металлическихъ окисловъ и притомъ тѣмъ медленнѣе, чѣмъ труднѣе растворима окись, какъ это видно изъ наблюденій Красускаго [2]). Едва ли можно сомнѣваться, что въ присутствіи щелочей металлъ распредѣляется въ извѣстной мѣрѣ между водой и галоидгидриномъ гликоля или глицерина, ибо послѣдніе, подобно алкоголямъ, способны образовать алкоголяты. Отсюда вытекаетъ, что образованіе окисей протекаетъ по слѣдующей схемѣ, беря простѣйшій случай:

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 1876 г. 23. Курсивъ подлинника.

[2]) Ж. Р. Х. О., **34**, 304.

$$CH_2Cl—CH_2OM = \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} + MCl$$

Что алкогольные растворы щелочей и барита реагируютъ часто какъ алкоголяты — это общеизвѣстный фактъ. Что же касается, напр., до окисей свинца и непостояннаго гидрата серебра, то они несомнѣнно, въ особенности послѣдній, не абсолютно нерастворимы въ водѣ. Здѣсь примѣнимость данной схемы образованія окисей можно предположить съ такимъ же правомъ, если еще не съ большимъ, какъ и допустить образованіе хлорноватистыхъ эфировъ при условіяхъ, упоминаемыхъ К. Красускимъ. Впрочемъ это объясненіе относится только къ образованію окисей при обычныхъ условіяхъ ихъ полученія.

Но рядомъ съ этой схемой выдѣленія галоидоводородной кислоты галоидгидринами можно себѣ представить еще другую, аналогичную выдѣленію галоидоводорода изъ галоидангидридовъ, т. е.:

$$CH_2Cl — CH_2OH = CH_2 = CHOH + HCl$$
$$CH_2Cl — CH_2Cl = CHCl = CH_2 + HCl$$

Присоединеніе элементовъ воды къ такимъ непредѣльнымъ частицамъ будетъ происходить, слѣдуя общему закону взаимнаго вліянія, такимъ образомъ, что гидроксилъ будетъ становиться преимущественно къ углероду, находящемуся подъ ближайшимъ вліяніемъ гидроксила или хлора и получится $CH_3CHOHCl$ и $CH_3CH(OH)_2$, подобно тому какъ гидроксилъ хлорноватистой кислоты становится въ хлористомъ винилѣ къ углероду, находящемуся подъ ближайшимъ вліяніемъ хлора. Въ послѣднемъ случаѣ получается $CH_2 = CHCl + HOCl = CH_2Cl — CHClOH$. Это тѣло быстро превращается въ монохлоралдегидъ: $CH_2Cl — CHClOH = CH_2Cl — CHO + HCl$. Оба предполагаемыя соединенія будутъ подобнымъ же образомъ превращаться въ алдегидъ:

$$CH_3CHClOH = CH_3CHO + HCl \text{ и проч.}$$

Предлагаемое объясненіе превращенія галоидгидриновъ въ алдегиды и кетоны напоминаетъ то, которое Байеръ далъ для превращенія гликоловъ. Но если мысль Байера оказалась въ противорѣчіи съ точно провѣренными наблюденіями, то наше объясненіе, напротивъ того, вполнѣ согласуется съ тѣмъ, что мы знаемъ объ образованіи непредѣльныхъ частицъ изъ галоидангидридовъ. Извѣстно, что послѣдніе способны расщепляться, теряя галоидоводородъ

не только въ щелочной и кислой средѣ, но иные даже прямо при перегонкѣ или вообще при нѣкоторомъ нагрѣваніи. Къ этому мы возвратимся ниже.

Является, слѣдовательно, возможность еще иного объясненія, кромѣ того, которое предлагаетъ К. Красускій.

Я далекъ отъ мысли умалить интересъ и значеніе данныхъ, добытыхъ изслѣдованіями К. Красускаго. Указывая на возможность другого объясненія одной изъ интересныхъ формъ изомеризаціи, выясненію которой онъ посвятилъ часть своего труда, я желалъ бы только способствовать къ выясненію окончательному. Ниже мы даемъ еще третье объясненіе.

Въ заключеніе своей работы К. Красускій говоритъ, что его гипотеза «еще не можетъ объяснить превращеній бромистаго тетраметилена, окиси тетраметилена и пинакона въ пинаколинъ, превращенія, котораго, впрочемъ, еще ни одна гипотеза не могла объяснить удовлетворительно» [1]). Вслѣдъ за этимъ онъ дѣлаетъ нѣкоторые шаги къ объясненію, но останавливается какъ-бы въ нерѣшительности. Насколько мы вѣрно поняли очень кратко выраженныя мысли К. Красускаго, намъ кажется, что онъ былъ на правильномъ пути. Вопросъ о превращеніи пинаконовъ въ пинаколины занималъ насъ особенно въ послѣднее время и думается, что настало время, чтобы попытаться придать этому объясненію опредѣленную и рѣшительную форму. Это тѣмъ болѣе необходимо, что можетъ дать толчокъ къ объясненію и другихъ аналогичныхъ превращеній, остающихся темными. Ниже сказанное является такой попыткой.

Сдѣлаемъ бѣглый обзоръ развитія нашихъ понятій о процессахъ химическихъ превращеній.

Рядомъ съ прежними простыми реакціями, когда вновь образующіяся вещества являются результатомъ простыхъ обмѣнныхъ разложеній между двумя частицами, теперь чаще и чаще необходимо допускать, что нерѣдко мы получаемъ вещества, являющіяся лишь окончательнымъ результатомъ цѣлаго ряда слѣдующихъ одно за другимъ превращеній. Таковы между прочимъ и многія явленія, называемыя изомеризаціей. Во многихъ случаяхъ эти промежуточныя стадіи удалось уловить и выдѣлить образующіеся при нихъ продукты, въ другихъ же онѣ доказаны косвеннымъ путемъ. Соб-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **34**, 573.

ственно говоря, такого рода превращенія теперь не слѣдовало-бы называть изомеризаціей, такъ какъ появленіе подъ конецъ изомера представляетъ явленіе какъ бы случайное, промежуточные-же продукты суть обыкновенно вещества совершенно иного состава. Въ настоящемъ смыслѣ изомеризаціей слѣдовало-бы называть лишь такія превращенія, которыя совершаются подъ вліяніемъ физическихъ дѣятелей безъ всякаго участія другихъ веществъ. Во всѣхъ случаяхъ изомеризаціи результаты выводовъ теоріи взаимнаго вліянія оказываютъ несомнѣнную услугу. Примѣненія ея указаній даютъ въ большинствѣ случаевъ выводы, согласные съ дѣйствительностью.

Уклоненія замѣчаются лишь тамъ, гдѣ на направленіе реакціи вліяютъ частью химическія, а въ большинствѣ случаевъ физическія условія, дѣйствія которыхъ еще не изучены и остаются для насъ совершенно темными. Первымъ классическимъ примѣромъ обыкновенной изомеризаціи является превращеніе изобутильнаго алкоголя въ третичный. Хотя и до того были уже извѣстны случаи подобной же изомеризаціи, но они наблюдались случайно, эмпирически и оставались безъ объясненія. При изомеризаціи изобутильнаго алкоголя въ основу опыта были положены предсказанія теоріи, оправдавшіяся и въ другихъ аналогичныхъ случаяхъ, какъ въ моихъ изслѣдованіяхъ, такъ вслѣдъ затѣмъ и въ изслѣдованіяхъ А. М. Зайцева, а потомъ и другихъ. Между русскими химиками истолкованіе этихъ случаевъ изомеризаціи сдѣлалось вскорѣ весьма употребительнымъ. Гораздо позднѣе его стали принимать и западные химики.

Но кромѣ реакцій, происходящихъ между двумя или нѣсколькими частицами, потребовалось принять еще такія, въ которыхъ обмѣнъ сродствъ происходитъ внутри одной частицы. Сюда относятся всѣ случаи образованіи непредѣльныхъ соединеній посредствомъ такъ назыв. отщепленія галоидоводорода, сѣрной кислоты изъ сѣрнокислыхъ соединеній, какъ въ случаяхъ образованія олефиновъ изъ кислыхъ сѣрныхъ эфировъ или вообще отщепленія кислоты изъ ея кислыхъ эфировъ, какъ напр. при нагрѣваніи щавелевой кислоты съ алкоголями. Сюда же относится и превращеніе галоидгидриновъ въ окиси.

Можно ожидать также, что кислые эфиры гликолей будутъ распадаться на окиси и кислоты.

Къ этой же категоріи внутричастичнаго обмѣна сродствъ относятся образованія лактоновъ и распаденіе смѣшанныхъ ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ съ двуосновными на двѣ частицы простыхъ

ангидридовъ, напр. глутаровой и уксусной [1]) $C_3H_6\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_3O\\COOC_2H_3O\end{matrix}\right. =$

$= C_3H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\rangle O$

Настоящіе типичные ангидриды двуосновныхъ кислотъ, формула которыхъ должна бы быть $C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}COOCO\\COOCO\end{matrix}\right\rangle C_nH_{2n}$, на столько не постоянны, что они даже неизвѣстны и при приготовленіи ихъ всегда прямо получаются двѣ частицы внутренняго ангидрида $C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$. Словомъ, случаи обмѣна углероднаго сродства на сродство съ другимъ многоатомнымъ элементомъ, находящимся въ частицѣ, настолько многочисленны и общеизвѣстны, что мы приводимъ примѣры лишь для того, чтобы показать, что послѣдовательное развитіе идей, положенныхъ въ объясненіе этихъ реакцій, должно естественнымъ путемъ привести насъ къ нѣкоторымъ новымъ взглядамъ, еще не получившимъ права гражданства между химиками.

Для этой цѣли для насъ, однако, болѣе интересны случаи первой категоріи, т. е., когда обмѣнъ сродствъ происходитъ между углеродными атомами, связанными другъ съ другомъ взаимнымъ сродствомъ. Здѣсь, чтобы отдать себѣ отчетъ въ игрѣ сродствъ, мы должны сказать, напр. при распаденіи іодюра $C_2H_4J_2$ или $C_nH_{2n+1}J$ на $C_nH_{2n}J_2$ или HJ [2]), что углероды, сродство которыхъ находилось во взаимодѣйствіи со сродствомъ іода, или водорода и іода обмѣняли его на взаимное сродство двухъ углеродовъ, находящихся внутри частицы. Реакція протекаетъ совершенно аналогично тому, когда, напр., при дѣйствіи на іодистый этилъ натрія отнимается іодъ и углероды двухъ отдѣльныхъ частицъ вступаютъ во взаимодѣйствіе:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2J\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2J\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\end{matrix} - \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\end{matrix} + J_2;\quad \begin{matrix}CH_2J\\|\\CH_2J\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + J_2$$

или

$$\begin{matrix}CH_2H\\|\\CH_2J\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\J\end{matrix}$$

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 9. 284.

[2]) Такія распаденія для высшихъ іодюровъ совершаются, какъ сказано, при ихъ нагрѣваніи, безъ всякаго участія щелочей или вообще какихъ либо постороннихъ веществъ.

Въ случаяхъ образованія непредѣльныхъ частицъ во взаимодѣйствіе вступаютъ единицы сродства двухъ углеродовъ, связанныхъ между собою своимъ же сродствомъ непосредственно. При образованіи бутана, напротивъ того, связываются углероды двухъ различныхъ частицъ и такая связь гораздо прочнѣе. Разница между обѣими реакціями очевидно несущественная.

Теперь самъ собой напрашивается вопросъ: можетъ ли вообще происходить обмѣнъ сродствъ внутри частицы, не сопровождаясь выдѣленіемъ новой частицы, какъ при образованіи этиленовъ изъ іодюровъ. Допускаемое существованіе таутомеріи и аллоизомеріи даетъ намъ на вопросъ положительный отвѣтъ.

Идемъ далѣе и ставимъ новый вопросъ: можетъ ли внутри частицы происходить такой обмѣнъ сродствъ, когда при этомъ вступаютъ въ игру не единицы сродства углерода и другихъ, связанныхъ съ нимъ элементовъ, а двухъ связанныхъ между собою углеродовъ?

Разсуждая послѣдовательно и *оставаясь* при этомъ исключительно *въ области общепринятыхъ идей*, допущеніе такого обмѣна является вполнѣ логичнымъ. Намъ кажется, что хотя факты здѣсь еще немногочисленны, но ихъ накопилось уже столько, что они должны быть приняты во вниманіе тѣмъ болѣе, что достовѣрность ихъ стоитъ внѣ всякаго сомнѣнія.

Въ чемъ состоитъ въ окончательной формѣ, напр., превращеніе пинакона въ пинаколинъ? — Такъ какъ превращеніе пинакона извѣстно только кислой средѣ, то мы возьмемъ для примѣра его хлоргидринъ. Взглядъ на формулы указываетъ прямо, что произошелъ обмѣнъ сродствъ двухъ связанныхъ между собой углеродовъ такимъ образомъ, что углеродное сродство, занятое хлоромъ, замѣнило хлоръ метиломъ, на мѣсто котораго при сосѣднемъ углеродѣ всталъ хлоръ:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}Cl \\ | \\ C{=}CH_3OH \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} (CH_3)_2CCH_3 \\ | \\ CClOH \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad (I)$$

Образованіе пинаколина далѣе уже ясно:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_3 \equiv C \\ \quad\;\; | \\ CH_3 - CClOH \end{array} = \begin{array}{c} (CH_3)_3 \equiv C \\ | \\ CO + HCl \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Считается напр., вѣроятнымъ превращеніе винильнаго алкоголя въ алдегидъ $CH_2 = CHOH$ въ CH_3CHO, когда сродство углеродное обмѣнивается на сродство водорода гидроксила. Казалось бы, что послѣдовательно нужно допустить и возможность обмѣна сродства углероднаго на углеродное.

Въ синтезахъ при помощи дѣйствія натрія и цинкоорганическихъ соединеній на кислородныя и галоидныя соединенія успѣхъ реакціи основывался на возможности образованія соединеній элементовъ, обладающихъ сильнопротивоположнымъ характеромъ сродствъ, какъ въ іодистомъ натріи, хлористомъ цинкѣ и окиси цинка. При этомъ освобождающееся сродство углерода принуждалось, какъ бы насильственно, вступать во взаимодѣйствіе. Но теперь уже мы знаемъ много случаевъ присоединенія углерода къ углероду, когда реакція протекаетъ легко безъ содѣйствія высокой температуры и сильно дѣйствующихъ средствъ. Таковы общеизвѣстныя присоединенія ціановодорода къ алдегидамъ и кетонамъ [1]

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 \\ | & & & & | \\ CO & + & CN & = & CCNOH \\ | & & | & & | \\ CH_3 & & H & & CH_3 \end{matrix}$$

Для расматриваемаго вопроса чрезвычайно интересно напоминаемое К. Красускимъ наблюденіе Эльтекова о присоединеніи іодистаго метила къ триметилэтилену, съ образованіемъ тетраметилэтилена. Реакція велась при нагрѣваніи съ окисью свинца и разсматривается К. Красускимъ какъ замѣщеніе водорода метиломъ:

$$(CH_3)_2C = CHCH_3 + CH_3J = (CH_3)_2C = C(CH_3)_2 + HJ$$

Но возможно, что происходитъ прямое присоединеніе CH_3J подобно тому, какъ къ диметиламину, и затѣмъ отщепленіе іодистаго водорода: $(CH_3)_2CJ - CH(CH_3)_2 = (CH_3)_2C = C(CH_3)_2 + HJ$.

Если окись свинца не играетъ здѣсь непосредственной роли, образуя, напр., съ углеводородомъ металлоорганическое производное $\begin{matrix} & & CH_2 \\ & & | \\ (CH_3)_2C & - & CH \\ OH & & PbOH \end{matrix}$ которое съ CH_3J даетъ $JPbOH$ и $\begin{matrix} (CH_3)_2C - CH(CH_3)_2, \\ | \\ CO \end{matrix}$ третичный спиртъ, распадающійся затѣмъ на C_5H_{10} и H_2O, то трудно думать, чтобы она вызывала реакцію замѣщенія только

[1] Для кетоновъ объясненіе реакціи нами дано въ 1867 г. въ Lieb. Ann. **146**. 343 совершенно въ томъ видѣ, какъ здѣсь. Съ тѣхъ поръ оно стало общепринятымъ.

однимъ своимъ присутствіемъ. Интересно было бы испытать присоединеніе въ отсутствіе окисей. Съ замѣщенными ацетиленами реакція пойдетъ, можно думать, еще легче, такъ какъ въ нихъ сродство одного изъ углеродовъ сильно предрасположено къ аналогичной реакціи.

Возможность непосредственнаго присоединенія углерода къ углероду съ двойной связью мы наблюдали еще въ 1866 году при нагрѣваніи безводной синильной кислоты съ продажнымъ амиленомъ, при 100°. Полученный ціанидъ былъ превращенъ въ кислоту. Изслѣдованіе не было продолжено и, кажется, нигдѣ не публиковано, потому что такое присоединеніе мы считали вполнѣ естественнымъ, ибо тотъ же амиленъ давалъ намъ іодюръ при насыщеніи сухимъ іодоводородомъ. Теперь это наблюденіе получаетъ интересъ.

Обратный случай замѣщенія галоидомъ метила представляетъ превращеніе толуола въ шестиохлоренный бензолъ, какъ это нашелъ Бейльштейнъ при полномъ охлореніи толуола.

Для объясненія синтезовъ Михаэля и Ауверса съ помощью непредѣльныхъ одноосновныхъ и двуосновныхъ кислотъ и натрійималоноваго эфира мы высказали недавно предположеніе, что реакція распадается на двѣ части [1]) 1) Сначала къ непредѣльной кислотѣ присоединяется алкоголятъ натрія. 2) На образовавшееся соединеніе дѣйствуетъ натрійметилмалоновый эфиръ, напр.

$$1)\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C - CO_2H \\ \| \\ CH_2 \end{array} + C_2H_5ONa = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNaCO_2H \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{array}$$

метакриловая кислота

$$2)\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNa - CO_2H \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(CO_2H)_2 \\ | \\ Na \end{array} + H_2O =$$

$$= \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNaCO_2HCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - C(CO_2H)_2 \end{array} + C_2H_5ONa + NaOH$$

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34. 96 (2).

Въ этомъ случаѣ мы имѣемъ во второмъ уравненіи примѣръ синтеза съ помощью простого двойного разложенія между двумя частицами. Но если вѣрно объясненіе Михаэля и Ауверса, видящихъ въ этихъ реакціяхъ прямое присоединеніе натріймалоновыхъ эфировъ къ непредѣльнымъ кислотамъ, то въ такомъ случаѣ имѣемъ тутъ реакцію, вполнѣ аналогичную присоединенію къ амилену іодистаго метила или ціанистаго водорода

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCO_2H \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNa(CO_2H)_2 \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNaCO_2HCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 — C(CO_2H)_2 \end{array}$$

Несомнѣнно, можно бы отыскать еще нѣсколько реакцій и соображеній, подтверждающихъ нашу мысль, но, ограничиваясь приведенными, мы позволяемъ себѣ высказать такое положеніе.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ возможенъ внутри частицы обмѣнъ сродствъ сосѣднихъ углеродовъ, сопровождающійся передвиженіемъ не только элементарныхъ атомовъ или группъ, но и перестановкой углеродныхъ радикаловъ.

Нами уже давно было выражено, что «всѣ тѣ случаи изомеризаціи, которые не составляютъ результатъ нѣсколькихъ послѣдовательныхъ разложеній и соединеній, суть ничто иное, какъ реакціи двойного обмѣна, происходящаго внутри самой частицы» [1]). Высказываемое нынѣ положеніе относится къ одному изъ частныхъ, сравнительно еще рѣдко наблюдавшихся, а потому и мало изученныхъ случаевъ такой внутренней перегруппировки. Ихъ не изучали отчасти вслѣдствіе того, что не могли объяснить ходъ реакціи, а потому и считали ее неинтересной—явленіе, нерѣдко замѣчаемое въ наукѣ. Принявъ это «положеніе», мы получаемъ очень простое объясненіе не только перехода пинаконовыхъ производныхъ въ пинаколины, но также и превращенія парахлоргидробензоина въ дефенилуксусный алдегидъ по схемѣ:

$$C_6H_4ClCHOH—CHOHC_6H_4Cl \longrightarrow (C_6H_4Cl)_2CH—CH_2O + H_2O.$$

На это наблюденіе Монтаньи [2]) обратилъ вниманіе К. Красускій. Мы, съ своей стороны, напомнимъ давно извѣстное превра-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1876* г. (8) 24.
[2]) Rec. tr. ch. Pays-Bas. 21. 6,30.

щеніе родственнаго гидробензоину бензила и его аналоговъ и гомологовъ въ бензиловыя кислоты по схемѣ:

$$C_6H_5COCOC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$$

Передвиженіе отъ одного углерода къ другому фенильныхъ группъ въ этихъ случаяхъ, въ противоположность пинаконамъ, совершается въ присутствіи щелочей. Мы не будемъ входить здѣсь въ разсмотрѣніе подробностей превращенія бензила; для насъ важно въ настоящемъ случаѣ лишь констатировать передвиженіе углеродныхъ радикаловъ внутри частицы отъ одного углерода къ другому [1]). Къ этой же категоріи внутренняго обмѣна углеродныхъ сродствъ съ передвиженіемъ радикаловъ относится доказанная Фаворскимъ изомеризація замѣщенныхъ ацетиленовъ, равно какъ нѣкоторыхъ ацетиленовъ въ аллены. Съ разбираемой точки зрѣнія эти изслѣдованія получаютъ еще болѣе высокій интересъ.

Установивъ, какъ намъ кажется, съ достаточной основательностью фактъ перемѣщенія углеродныхъ радикаловъ внутри частицы, требуется еще указать, въ какихъ случаяхъ можно ожидать проявленіе подобныхъ перемѣщеній и найти обусловливающія ихъ причины.

Для насъ высказанный взглядъ вытекалъ, какъ дальнѣйшее развитіе положенія, даннаго нами давно въ болѣе общей слѣдующей формулѣ: «Если часть углероднаго сродства, занятаго водородомъ, вступаетъ во взаимодѣйствіе съ другимъ элементомъ, преимущественно электроотрицательнаго характера, то остальное его (углерода) сродство получаетъ свойство еще легче взаимнодѣйствовать и притомъ не только въ отношеніи элемента, замѣстившаго уже водородъ, но и въ отношеніи ко всѣмъ другимъ элементамъ» [2]).

Формула эта въ то время была выведена преимущественно изъ дѣйствія галоидовъ и кислорода (другихъ данныхъ было еще очень мало). Подъ элементами подразумѣвались не только цѣльные атомы (напр., хлоръ), но и отдѣльныя единицы сродства многоатомныхъ

---

[1]) Мы оставляемъ также пока въ сторонѣ вопросъ о возможности такого передвиженія между углеродомъ, связаннымъ лишь при посредствѣ другихъ элементовъ, какъ въ β- и γ-окисяхъ.

[2]) Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи элементовъ въ хим. соед., стран. 82. Учен. записки Казанск. Университ. *1869* г. Приложеніе. Курсивъ подлинника.

элементовъ (напр. кислорода въ OH). Но тогда уже мы рѣшились придать этому «положенію» болѣе общую форму, ибо не могли себѣ представить причинъ, почему это несомнѣнное вліяніе должно проявляться только по отношенію элементовъ, обладающихъ такимъ значительнымъ запасомъ химической энергіи, какъ хлоръ, кислородъ или группа нитро и т. под.

Изъ общаго разсмотрѣнія всѣхъ извѣстныхъ тогда химическихъ превращеній нельзя было, напротивъ, не придти къ убѣжденію въ общности явленія. Въ случаяхъ съ хлоромъ и т. под. вліяніе проявляется лишь въ болѣе рѣзкой и потому легче наблюдаемой формѣ. Впослѣдствіе съ каждымъ годомъ, приносившимъ новые интересные въ этомъ отношеніи факты, все болѣе и болѣе оправдывалась установленная общая формулировка, которую можно еще выразить, сказавъ, что остаточное углеродное сродство становится тѣмъ подвижнѣе, тѣмъ легче способнымъ вступать въ химическое взаимнодѣйствіе, чѣмъ больше углероднаго сродства потрачено на связь съ другими атомами безразлично какого бы-то ни было характера, а въ томъ числѣ и другихъ углеродовъ.

Такъ какъ то же самое наблюдается вообще для всѣхъ многоатомныхъ элементовъ, то формула получаетъ гораздо болѣе широкое значеніе и должна быть превращена въ слѣдующую. Остаточное сродство каждаго многоатомнаго элемента становится тѣмъ болѣе способнымъ вступать въ химическое взаимнодѣйствіе, чѣмъ больше элементарный атомъ истратитъ сродства съ другими атомами. При такой общей формулировкѣ должно быть, однако, болѣе обращено вниманія на особенности характера каждаго многоатомнаго элемента. Иногда эти особенности могутъ быть таковы, что будутъ до нѣкоторой степени маскировать правильность общей формулы.

Я не имѣю возможности останавливаться здѣсь далѣе на этомъ вопросѣ, несмотря на все его всестороннее значеніе. Общія исходныя основанія изложены въ моей брошюрѣ «Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ и пр.». Но они требуютъ теперь дальнѣйшаго развитія, къ чему я намѣренъ возвратиться впослѣдствіе. Для иллюстраціи моей мысли приведу только одинъ примѣръ. Когда была открыта азотистоводородная кислота, то

всѣхъ смутила легкая способность ея обмѣнивать свой водородъ въ особенности на металлы. Съ разныхъ сторонъ предложены были различныя объясненія. Но съ точки зрѣнія теоріи взаимнаго вліянія, свойства этой химической частицы опредѣлялись сразу и были вполнѣ понятны. Послѣдній водородный атомъ, находясь подъ усиленнымъ вліяніемъ азота, долженъ обладать особенно легкой подвижностью, какъ видно изъ формулы

$$\begin{matrix} N \diagdown & \\ \| & NH \\ N \diagup & \end{matrix}$$

Въ то же время индивидуальныя свойства характеризуютъ его, какъ элементъ, мало способный связываться другъ съ другомъ. Отсюда неустойчивость частицы азотистоводородной кислоты.

Но мы имѣемъ, въ особенности въ углеродныхъ, часто дѣло не со свободными единицами сродства, а уже связанными другими элементами, на которыхъ это вліяніе отражается въ большей или меньшей степени въ зависимости отъ ихъ индивидуальныхъ свойствъ. Если чаще приходится приводить примѣры изъ водородистыхъ соединеній, то лишь потому что они представляютъ случаи болѣе простые. Вотъ почему, говоря о подвижности или болѣе легкой замѣщаемости водорода, слѣдуетъ не забывать, что подвижность обусловливается не водородомъ собственно, а по преимуществу свойствами той единицы сродства многоатомнаго элемента, съ которой онъ связанъ. Для разсмотрѣнія характера остаточнаго углероднаго сродства, нѣкоторое удобство представляютъ непредѣльныя соединенія. Въ нихъ вторичныя и третичныя связи въ значительной мѣрѣ напоминаютъ свободное сродство. Не даромъ ихъ долгое время разсматривали, какъ обладающихъ свободнымъ сродствомъ, пока законность выдѣленія элементовъ отъ сосѣднихъ углеводородовъ не заставила принять двойныя и тройныя связи. Въ пользу такого взгляда потомъ явились и другіе доводы на основаніи изученія нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ. Существованіе каждой химической частицы, начиная съ элементарныхъ до самыхъ сложныхъ, есть несомнѣнно результатъ взаимодѣйствія химической энергіи при опредѣленныхъ физическихъ условіяхъ. Оставляя пока въ сторонѣ послѣднія, вслѣдствіе малоизвѣстности ихъ вліянія на форму проявленія химической энергіи въ каждой частицѣ въ отдѣльности, мы можемъ пока разсуждать лишь о вліяніяхъ химическихъ, какъ намъ ближе извѣстныхъ. Съ этой, химической точки зрѣнія, мы должны признать, что существованіе частицы, съ извѣстными въ данный моментъ свойствами, есть результатъ взаим-

наго влiянiя ея атомовъ. При опредѣленныхъ условiяхъ влiянiя эти должны уравновѣшиваться одинаковымъ образомъ, иначе мы не могли бы себѣ представить, почему при однихъ и тѣхъ же условiяхъ частица является намъ всегда съ одними и тѣми же свойствами.

Изученiе этихъ условiй есть одна изъ главныхъ проблемъ химiи. Чтобы обозначить въ немногихъ словахъ эту важную химическую задачу, мы назовемъ ее принципомъ химическаго равновѣсiя.

Всѣ положенiя и формулы, о которыхъ упоминалось выше, а также и другiя, имъ подобныя, составляютъ болѣе или менѣе частное примѣненiе общаго принципа химическаго равновѣсiя.

Въ приложенiи къ разсматриваемымъ нами случаямъ, общiй «принципъ» выразится въ такой частной формѣ: Какъ скоро большая часть углероднаго сродства связана сродствомъ другихъ углеродовъ, то остаточное сродство получаетъ наклонность къ взаимодѣйствiю преимущественно съ углеродомъ.

Вотъ что вызываетъ въ пинаконахъ или хлоргидринахъ передвиженiе углеводородной группы отъ одного углерода къ другому, несмотря на то, что четвертыя единицы ихъ сродства связаны такимъ энергичнымъ сродствомъ, какъ сродство стоящихъ при нихъ кислородовъ или хлора (см. I). Очевидно, что въ пинаколинахъ, гдѣ одинъ углеродъ связанъ съ четырьмя другими углеродами, мы имѣемъ болѣе устойчивую форму распредѣленiя углеродныхъ сродствъ, аналогичную той, которую имѣютъ четвертичные углеводороды CR_4. Послѣднiе сопротивляются, напр., дѣйствiю самой крѣпкой азотной кислоты, хотя бы R содержалъ вторичные водороды. Что касается передвиженiя фениловъ къ одному углероду въ хлордифенилгликолѣ и бензилѣ, то хотя въ нихъ только по двѣ единицы сродства среднихъ углеродовъ связаны съ другими углеродами, и остаточное сродство не такъ подвижно, какъ въ пинаколинахъ но перегруппировка радикаловъ вызывается здѣсь свойствомъ фенила, являющагося обыкновенно углероднымъ радикаломъ по преимуществу. Фенилъ влiяетъ на остаточное сродство связаннаго съ нимъ углерода всегда несравненно сильнѣе, чѣмъ любой алифатическiй радикалъ.

Примѣняя принципъ химическаго равновѣсiя къ реакцiямъ перехода α-окисей въ алдегиды и кетоны, мы получаемъ возможность подвести эти совершенно сходныя превращенiя всѣ подъ одну общую схему:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CHClOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CHO \end{array} + KCl; \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ CH_2Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CClOH \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{array} + HCl$$

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CHOH \\ C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CClOH \\ C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C_2H_2 \end{array} + HCl; \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ CHOH \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CClOH \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CO \\ CH_3 \end{array} + HCl$$

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ COH \\ CH_3CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHClOH \\ CH \\ CH_3CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ CH \\ (CH_3)_2 \end{array} + HCl; \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ COH \\ (CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CClOH \\ CH \\ (CH_3)_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \;\; CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CCl \\ | \\ COH \\ CH_3CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3CH_3CH_3 \\ \diagdown \,|\, \diagup \\ C \\ | \\ CClOH \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (CH_3)_3 \\ ||| \\ C \\ | \\ CO \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow HCl$$

Необходимо, однако, сдѣлать слѣдующую существенную оговорку. Возможно, что при сравнительно довольно высокой температурѣ превращенія хлоргидриновъ, реакція происходитъ между веществами изомернаго строенія, напр.:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH\,Cl \\ CH_3 \end{array}$$

Вліяніе температуры на порядокъ присоединенія HCl къ окисямъ совершенно неизвѣстно, и если во время реакціи образуются частію окиси, то обратное присоединеніе къ нимъ соляной кислоты можетъ при нагрѣваніи совершаться въ обратномъ порядкѣ. Постоянство водныхъ гликоловъ при сильномъ нагрѣванія говоритъ какъ бы противъ допущеннаго нами перемѣщенія гидроксила при изомеризаціи нѣкоторыхъ окисей. Но оговорка имѣетъ значеніе лишь для вопроса о порядкѣ присоединенія; сущности же нашей мысли, выраженной приведенными схемами, она не касается.

Въ хлоргидринѣ этилена частица представляетъ довольно устойчивое равновѣсіе вслѣдствіе близости свойствъ OH и Cl и потому превращеніе ея идетъ труднѣе, чѣмъ другихъ гомологовъ. Въ пропиленѣ и бутиленѣ превращеніе совершается легче, но зато строеніе ихъ обусловливаетъ возможность реакціи въ двухъ направленіяхъ, съ преимущественнымъ въ сторону наибольшаго равновѣсія химическаго сродства. Поэтому ихъ хлоргидрины, хотя даютъ преимущественно кетоны, но въ то же время получаются и соотвѣтствующіе алдегиды. Напротивъ,

при хлоргидринахъ псевдобутилена и всѣхъ остальныхъ реакція возможна только въ одномъ направленіи, что и подтверждается опытами К. Красускаго.

Химія настоящаго не можетъ уже довольствоваться эмпирическими наблюденіями, руководясь только аналогіями и въ лучшихъ лишь случаяхъ нѣкоторыми законностями, найденными опять-таки по преимуществу эмпирически. Она требуетъ общихъ законовъ. Послѣдніе могутъ иногда являться, какъ сводъ законовъ частныхъ. Теорія химическаго строенія сдѣлала значительный шагъ впередъ сравнительно съ тѣмъ, что давали химіи аналогіи Жерара. Она предсказывала возможность существованія новыхъ комбинацій элементовъ, совершенно неизвѣстныхъ, между тѣмъ какъ аналогіи, по самому смыслу этого слова, предполагаютъ всегда уже нѣчто извѣстное. Но, будучи чисто механической, построенной лишь на внѣшней возможности различныхъ сочетаній элементовъ на основаніи ихъ атомности, теорія строенія не могла, однако, обойтись безъ аналогій, ибо она не могла ручаться за возможность существованія каждой комбинаціи въ дѣйствительности. Не касаясь свойствъ элементовъ, теорія эта не въ силахъ была также предвидѣть, какъ условій образованія той или другой комбинаціи, такъ и способности ея къ извѣстнымъ превращеніямъ. Для этого требуются законы, разъясняющіе проявленіе химической энергіи. Такіе законы составляютъ настоятельную потребность современной химіи и кажется, что для выработки ихъ накопился уже достаточный матеріалъ. Вотъ почему я позволилъ себѣ высказать здѣсь нѣкоторыя, давно занимавшія меня мысли и соображенія, думая, что болѣе разносторонняя и непредубѣжденная провѣрка ихъ можетъ способствовать къ выясненію общихъ законовъ химическихъ превращеній.

Москва. 3 ноября 1902 года.

Изъ химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

12. Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера и на ихъ производныя.

Статья VIII.

Нитрованіе дигидрокамфена и хлоргидрата пинена.

М. Коновалова и З. Кикиной.

(Предварительное сообщеніе).

Одинъ изъ циклическихъ углеводородовъ предѣльнаго характера, нононафтенъ, былъ первымъ объектомъ при изслѣдованіи однимъ изъ насъ реакціи нитрованія слабой азотной кислотой. На этомъ углеводородѣ, 14 лѣтъ тому назадъ, были выработаны первыя условія реакціи, подмѣчены правильности въ направленіи дѣйствія азотной кислоты и т. д.

Данныя, полученныя съ нононафтеномъ, затѣмъ дали возможность изслѣдовать нитрованіе большого числа различныхъ углеводородовъ. Реакція нитрованія слабой азотной кислотой оказалась весьма полезной при изслѣдованіи углеводородныхъ смѣсей—такихъ, напр., какъ нефть, при опредѣленіи строенія отдѣльныхъ углеводородовъ различнаго типа (полиметиленовъ, ароматическихъ и т. д.). Понятна, поэтому, попытка одного изъ насъ приложить свой пріемъ нитрованія къ изслѣдованію веществъ терпеноваго ряда. Краткія сообщенія о такихъ попыткахъ были частью сдѣланы уже (о нитрованіи камфена, камфоры, туйона, борнилена, ментана). Въ настоящей замѣткѣ сообщаются результаты опытовъ нитрованія дигидрокамфена и хлоргидрата пинена; оба вещества при формулахъ $C_{10}H_{18}$ и $C_{10}H_{17}Cl$ имѣютъ, какъ извѣстно, предѣльный характеръ.

1. Нитрованіе дигидрокамфена съ т. п. ок. 152° (камфанъ). Однимъ изъ насъ поставлены были сначала опыты для выработки наиболѣе удобнаго способа полученія кристаллическаго дигидрокамфена съ т. п. ок. 152°.

Оказалось слѣдующее.

1) При нагрѣваніи хлоргидрата пинена съ іодистоводородной кислотой до 180° получается жидкій углеводородъ предѣльнаго характера (онъ изслѣдуется однимъ изъ насъ въ настоящее время).

2) Хлоргидратъ пинена въ уксусной кислотѣ съ мѣдноцинковой парой при насыщеніи газообразнымъ хлороводородомъ на холоду почти не измѣнился.

3) Хлоргидратъ пинена въ растворѣ метиловаго спирта съ порошкомъ магнія реагируетъ; но продуктъ реакціи содержитъ много галоида.

4) Хлоргидратъ пинена въ уксусномъ растворѣ съ цинковой пылью и іодистоводородной кислотой (уд. в. 1,96) реагируетъ энергично. Получается дигидрокамфенъ кристаллическій, но вмѣстѣ съ нимъ образуется значительное количество жидкихъ продуктовъ, не содержащихъ галоида.

5) Іодгидратъ пинена [1]) въ условіяхъ, указанныхъ Асканомъ [2]), т. е. въ уксусномъ растворѣ съ цинковой пылью и іодистоводородной кислоты (1,96), легко даетъ кристаллическій дигидрокамфенъ. Рядомъ съ нимъ получаются и здѣсь жидкіе продукты, не содержащіе галоида. Эти жидкіе продукты изъ хлоргидрата и іодгидрата пинена оказались по температурамъ кипѣнія и по отношенію къ брому одинаковыми. Они изслѣдуются въ настоящее время подробно. Пока найдены: 1) жидкій углеводородъ, жадно соединяющійся съ бромомъ, кипящій выше пинена и гидрокамфена; 2) уксусный эфиръ съ т. к. 220°—230° и 3) нелетучія съ водянымъ паромъ твердое и жидкое вещества.

---

[1]) Іодгидратъ пинена я многократно приготовлялъ изъ пинена и всякій разъ придерживаясь условій, указанныхъ Е. Е. Вагнеромъ (Berl. Ber. **32**, 2302). Пиненъ я большею частью фракціонировкой выдѣлялъ изъ французскаго скипидара; въ работу бралъ порцію 155°—157°. Свойства полученнаго іодгидрата пинена вполнѣ совпадали съ указанными Е. Е. Вагнеромъ. Въ майскомъ засѣданіи Отд. Химіи Р. Ф. Х. О. Н. Д. Зелинскій стр. 524 (1), Ж. Р. Х. О. 34, (*1902* г.) сообщилъ, что пиненіодгидратъ легко реагируетъ съ чистымъ магніемъ и что это находится въ противорѣчіи съ моими наблюденіями. Я повторяю свои опыты, чтобы выяснить противорѣчія, но нельзя ли видѣть причину эту въ томъ, что у насъ были разные препараты іодгидратъ-пинена? Какъ видно изъ послѣдняго протокола засѣданія химич. отдѣленія (12 сент. 1902 г.), Н. Д. Зелинскій приготовлялъ іодгидратъ пинена нагрѣваніемъ пинена (отъ Шиммеля) съ іодистоводородной кислотой (1,96) до 100° и его іодгидратъ пинена кипѣлъ ниже, чѣмъ препаратъ Е. Е. Вагнера и мой. Замѣчу при этомъ, что при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ іодгидратъ пинена и (особенно легко) бромистый метилъ реагируютъ съ магніемъ въ эфирномъ растворѣ, какъ я сообщилъ о томъ въ извѣстіяхъ нашего института (28 декабря 1901 г.).

М. Коноваловъ.

[2]) Berl. Ber. 33, (*1900*), 1006, также—Байеръ Berl. Ber. **26**, 826.

6) Іодгидратъ пинена въ растворѣ метиловаго спирта съ магніемъ (порошкомъ) и подъ конецъ съ HCl даетъ твердый дигидрокамфенъ, но продуктъ содержитъ галоидъ.

Изъ всѣхъ перечисленныхъ способовъ только методъ Аскана далъ удовлетворительный выходъ кристаллическаго дигидрокамфена, не содержащаго галоиднаго соединенія; но онъ требуетъ кропотливаго полученія іодгидрата пинена. Пришлось обратиться къ давно уже предложенному и подробно описанному Землеромъ [1]) способу.

Мы брали по 10 гр. хлоргидрата пинена, растворяли въ 200 гр. абсолютнаго алкоголя и вносили сюда постепенно 24 гр. натрія. Подъ конецъ приходилось немного прибавлять спирта, чтобы весь натрій растворился. Продуктъ реакціи отгонялся съ водянымъ паромъ. Если отогнанный гидрокамфенъ содержалъ еще галоидъ, то онъ вновь предыдущимъ порядкомъ обработывался въ спиртовомъ растворѣ натріемъ. Удавалось получить уже послѣ перваго раза гидрокамфенъ безъ галоида въ тѣхъ случаяхъ, когда натрій вносился быстрѣе и реакція шла энергичнѣе.

Собранный твердый гидрокамфенъ отсасывался отъ незначительнаго количества жидкихъ продуктовъ и перекристаллизовывался изъ кипящаго древеснаго спирта.

Въ работу брались отдѣльныя фракціи, плавящіяся начиная отъ 144° до 152° (преимущественно 150°—152°).

Первые опыты нитрованія этого углеводорода были сдѣланы съ азотной кислотой уд. в. 1,075.

Даже при нагрѣваніи до 140° въ запаянныхъ трубкахъ не было замѣтнаго измѣненія углеводорода и кислоты. Лишь съ кислотой уд. в. 1,12 при нагрѣваніи до 140° въ теченіе 24—30 часовъ происходитъ значительная реакція: уд. в. кислоты спускается до 1,045 и до 1,055.

Продуктъ реакціи, отдѣленный отъ азотной кислоты, повторно обработывался алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, пока щелочной растворъ, разбавленный водой, переставалъ давать реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ на нитросоединеніе. Въ растворъ щелочной могло переходить, конечно, нитросоединеніе первичное и вторичное, а въ остаткѣ оказался преимущественно исходный углеводородъ — гидрокамфенъ, съ т. пл. около 155° (послѣ перекристаллизовки изъ горячаго метиловаго спирта) съ очень небольшой примѣсью третич-

[1]) Berl. Ber. 33 (*1900*), 774 v. Bredt; Rosenberg; Letts; Mangolfier; Kachler, Spitzer, смотри ссылки въ статьѣ вышеуказанной Аскана.

наго нитросоединенія, которое съ саморазогрѣваніемъ возстановляется цинковой пылью съ уксусной кислотой въ аминъ, хлороплатинатъ котораго болѣе растворимъ, чѣмъ хлороплатинатъ нижеописаннаго амина изъ вторичнаго нитросоединенія. Пока такъ мало было получено третичнаго нитросоединенія, что мы и не изслѣдовали его, ограничившись лишь констатированіемъ его.

Щелочной растворъ, содержащій нитросоединенія, сильно разбавлялся водой, растворъ промывался петролейнымъ эфиромъ и обработывался углекислымъ газомъ, который выдѣлялъ изъ раствора твердое вещество, плавящееся послѣ одной перекристаллизовки изъ спирта при 125°—129°, не улетучивающееся на часовомъ стеклѣ при обыкновенной температурѣ.

Анализъ далъ такіе результаты:

1. Изъ 0,2671 гр. вещ. получено H_2O 0,2224 гр., CO_2 0,6432 гр.
2. » 0,1096 » » » влажн. N 7,75 к. с. при 24° и 744 мм.

Требуется для нитрокамфана	Найдено:	
$C_{10}H_{17}NO_2$	I	II
C 65,61%	65,70%	—
H 9,3%	9,25%	—
N 7,65%	—	7,76%

Молекулярный вѣсъ опредѣленъ по Раулю въ бензольномъ растворѣ.

I. Въ 15,44 гр. бензола растворено 0,1171 гр. вещ., депрессія—0,225°.
II. » » » 0,2020 » » » 0,385°.

Найденъ молекулярный вѣсъ I—169, II—170.
Требуется для $C_{10}H_{17}NO_2$ $M = 183$.

Въ 11,72 процентномъ бензольномъ растворѣ вещество плоскости поляризаціи не вращаетъ.

Коэффиціентъ лучепреломленія этого раствора при 26° $\left(n_{26}^{D}\right) = 1,49527$; удѣльный вѣсъ раствора $= 0,8911$ $\left(\frac{26°}{0}\right)$. Отсюда по правилу аддитивности вычисляется молекулярное лучепреломленіе чистаго вещества $\frac{(n^2-1).\,M}{(n^2+2)\,d_0^{26}} = 48,60$.

Принимая для NO_2 значеніе, выведенное однимъ изъ насъ [1]) для нитроциклическихъ соединеній = 6,838, получаемъ теоретическую величину молекулярнаго лучепреломленія = 49,715.

Этимъ указывается, что двойныхъ связей въ нашемъ веществѣ нѣтъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 27, (*1895*).

Какъ нитросоединеніе, оно даетъ съ ѣдкими щелочами соли; растворъ этихъ солей съ хлорнымъ желѣзомъ и эфиромъ даетъ обычную рѣзкую реакцію на нитросоединеніе. Съ азотистой кислотой по В. Мейеру получается рѣзкая реакція исключительно на вторичное нитросоединеніе.

Цинковой пылью съ уксусной кислотой нитросоединеніе возстановляется съ сильнымъ саморазогрѣваніемъ въ аминъ. Одновременно съ аминомъ, какъ обыкновенно, получается небольшое количество кетона, плавящагося при 150°—165° и дающаго оксимъ, съ температурой плавленія 58°—64°. Аминъ неочищенный кипитъ 194°—204°, хорошо кристаллизуется и плавится въ очень широкихъ предѣлахъ (65°—130°).

Анализъ указываетъ на составъ $C_{10}H_{17}NH_2$, хотя и не вполнѣ точно, что и понятно: вещество не достаточно очищено.

I. Изъ 0,2110 гр. вещ. получено H_2O 0,2354 гр., CO_2 0,5990 гр.
II. » 0,2898 » » » H_2O 0,3300 » CO_2 0,8230 »
III. » 0,1899 гр. вещ. получено влажн. азота 15,7 к. с. при 745 мм. и 23°.

	Найдено.			Требуется для
	I	II	III	$C_{10}H_{17}NH_2$
C	77,42%	77,45%	—	78,48
H	12,44%	12,66%	—	12,42
N	—	—	9,14	9,15

Аминъ притягиваетъ изъ воздуха воду и углекислый газъ.

Хлористоводородная соль очень легко растворяется въ водѣ, кристаллизуется—въ иглахъ.

Азотнокислая соль кристаллизуется изъ горячей воды въ бѣлыхъ красивыхъ иглахъ. Кристаллы начинаютъ бурѣть при 200° и быстро разлагаются при 210°—215°.

Хлороплатинатъ состоитъ, повидимому, изъ двухъ веществъ: одинъ болѣе растворимъ въ водѣ, другой—менѣе. Первый чернѣетъ при 210°, второй—при болѣе высокой температурѣ. Оба хлороплатината можно нагрѣть до 325° безъ бурнаго разложенія.

Смѣсь платинатовъ, высушенная при 150°, содержитъ платины 26,69%, вмѣсто 27,2% для формулы $[C_{10}H_{17}NH_2.HCl]_2PtCl_4$.

Ацетильное производное амина медленно кристаллизуется и плавится въ широкихъ предѣлахъ (ниже 75°). Бензольное производное перекристаллизовкой изъ бензина раздѣляется на легче растворимое, плавящееся при 133°—139°, и труднѣе растворимое, плавящееся до 70°.

Дѣйствіемъ брома на растворъ щелочной соли нитросоединенія получается монобромнитросоединеніе, которое также плавится въ широкихъ предѣлахъ (158°—172°). Анализъ его далъ такой результатъ:

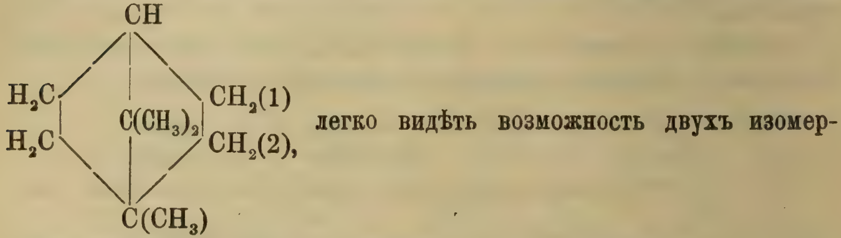
Изъ 0,2744 гр. получено бромистаго серебра 0,1929 гр.

Найдено Br 29,91%

Требуется для $C_{10}H_{16}BrNO_2$ . . . 30,52%.

Такимъ образомъ и свойства самого нитросоединенія и полученныхъ изъ него продуктовъ указываютъ, что оно хотя соотвѣтствуетъ формулѣ $C_{10}H_{17}NO_2$, но не однородно.

Принимая для дигидрокамфена (камфана) формулу строенія



легко видѣть возможность двухъ изомерныхъ вторичныхъ нитросоединеній: одно съ группой NO_2 въ положеніи, отмѣченномъ знакомъ (1), и другое съ группой NO_2 въ положеніи (2). Наблюденія надъ бензольнымъ производнымъ амина и надъ хлороплатинатомъ, именно, указываютъ на два изомера.

Одинъ изъ этихъ изомеровъ нитросоединеній, вѣроятно съ положеніемъ группы NO_2 въ мѣстѣ (2), былъ приготовленъ изъ камфероксима Форстеромъ [1]), а соотвѣтствующій ему аминъ давно извѣстенъ подъ именемъ борниламина, который въ настоящее время разложенъ въ свою очередь на два изомера (борниламинъ и необорниламинъ) [2]).

Подробное изслѣдованіе нашего нитросоединенія и его производныхъ, которое предпринято вновь однимъ изъ насъ, покажетъ, содержится-ли въ немъ нитрокамфанъ Форстера и вообще въ какомъ отношеніи другъ къ другу находятся эти вещества.

2. Нитрованіе хлоргидрата пинена. Еще упорнѣе противостоитъ нитрованію слабой азотной кислотой хлоргидратъ пинена. Съ азотной кислотой уд. в. 1,075 даже при 140° получаются лишь слѣды нитросоединенія. Съ азотной кислотой уд. в. 1,12 при нагрѣваніи въ теченіе 24—30 часовъ до 135°—140° реакція идетъ энергичнѣе:

---

[1]) Journ. of the Chemic. Society, 71 *(1897)*, 1030; 75, 1141; 77. 251.

[2]) Journ. of the Chem. Society, 77 (*1900*), 1152.; Berl. Ber. 20, 104; Ж. Р. Х. О. 33 (*1901*), 45.

кислота азотная доходитъ до уд. в. 1,07—1,04, замѣчается значительное давленіе; но нитросоединеній все-же мало; гораздо больше получается кислоты, а большая часть хлоргидрата пинена остается неизмѣненною (напр. изъ 40 гр. его остается нетронутымъ 30 гр.).

Послѣ многократнаго повторенія мы получили около 4 гр.—5 гр. нитросоединеній, которыя раздѣляли такъ же, какъ описано выше: обработали алкогольнымъ растворомъ щелочи; образовавшіяся соли нитросоединеній растворяли въ водѣ и выдѣляли изъ нихъ углекислымъ газомъ свободныя нитросоединенія. Получилась смѣсь кристаллическаго и жидкаго веществъ. Кристаллическое вещество содержало исключительно вторичное нитросоединеніе (реакція В. Мейера), а въ жидкомъ веществѣ обнаружено присутствіе первичнаго и вторичнаго нитросоединенія (реакція В. Мейера).

Замѣчено, что жидкое вещество въ большемъ количествѣ получается, если температура при нитрованіи подымается выше 140°.

Твердое вещество послѣ перекристаллизовки изъ спирта плавится 136°—142°. Его анализы:

I. Изъ 0,2025 гр. получено H_2O 0,1352 гр.; CO_2 0,4090 гр.
II. Изъ 0,1093 гр. получено азота влаж. 6,6 к. с. при 746 мм. и 22,5°.
III. Изъ 0,2992 гр. получено AgCl—0,195 гр.

	Найдено			Требуется для
	I	II	III	$C_{10}H_{16}Cl(NO_2)$
C	55,09%	—	—	55,20%
H	7,4%	—	—	7,37%.
Cl	—	—	16,13%	16,3%
N	—	6,6%	—	6,4%

Молекулярный вѣсъ опредѣленъ по Раулю:

I. Въ 16,88 гр. бензола раствор. 0,1123 гр. вещ., депрессія—0,168°
II. » » 0,2424 гр. вещ., » 0,348°

Найдено: I $M = 198$
» II — 206
Требуется для $C_{10}H_{16}ClNO_2$ — 217,45.

Въ 4,85% бензоловомъ растворѣ при длинѣ трубки въ 10 сант. хлорнитросоединеніе вращаетъ влѣво на 1,26°.

При дѣйствіи брома на растворъ каліевой соли нитросоединенія получено бромхлорнитросоединеніе, плавящееся (изъ виннаго спирта) при 105°—110°.

Цинковой пылью съ уксусной кислотой хлорнитросоединеніе энергично возстановляется въ хлораминъ, который медленно кристаллизуется и плавится въ широкихъ предѣлахъ (до 105°).

Хлоръ въ немъ содержится (проба Бейльштейна). Опредѣлено содержаніе азота.

Изъ 0,1248 гр. вещ. получено влажнаго азота 8,7 к. с. при 745 мм. и 23°.

Найдено	N	7,69%
Требуется для $C_{10}H_{16}ClNH_2$		7,48%

Хлороплатинатъ его—золотистые листочки, трудно растворимые въ водѣ и спиртѣ (холодномъ), легче—въ горячемъ спиртѣ.

Изъ 0,1800 гр. хлороплатината, высушеннаго при 110°, получено 0,0448 гр. платины.

Найдено: Pt	24,88%
Требуется для $[C_{10}H_{16}ClNH_2HCl]_2PtCl_4$ . . .	24,8%

Платинатъ, не плавясь, разлагается отъ 230°.

Жидкое нитросоединеніе, упомянутое выше, дало содержаніе азота, удовлетворяющее также формулѣ $C_{10}H_{16}ClNO_2$.

Изъ 0,2145 гр. вещ. получено азота 11,8 к. с. при 748 мм. и при 21°,8.

Найдено N	6,15%
Требуется для формулы $C_{10}H_{16}ClNO_2$ . . .	6,4%

Для раздѣленія первичнаго и вторичнаго хлорнитросоединенія жидкая смѣсь состава $C_{10}H_{16}ClNO_2$ переведена въ соль калійную (безъ избытка щелочи) и затѣмъ — въ монобромнитросоединенія (жидки); они обработаны ѣдкою щелочью, которая извлекла бромнитросоединеніе первичнаго нитросоединенія; бромнитросоединеніе отсюда выдѣлено углекислымъ газомъ (жидкость) и возстановлено въ аминъ, который пока не изслѣдованъ.

Третичное нитросоединеніе изъ хлоргидрата пинена, тщательно очищенное отъ первичнаго и вторичнаго нитросоединенія многократной обработкой алкогольнымъ щелокомъ (пока не прекратилась реакція на нитросоединенія при помощи хлорнаго желѣза), оставлено было на часовомъ стеклѣ на воздухѣ въ теченіе трехъ недѣль, чтобы изъ него улетучился весь непрореагировавшій хлоргидратъ пинена.

Остатокъ перекристаллизованъ изъ горячаго спирта; онъ плавился 195°—200°. Анализъ его далъ:

I. Изъ 0,2592 гр. вещ. получено H_2O 0,1749 гр., CO_2 0,5205 гр.

II. Изъ 0,0586 гр. вещ. получено влажн. азота 3,3 к. с. при 749 мм. и 23,5°.

	Найдено:		Требуется для
	I	II	$C_{10}H_{16}ClNO_2$
C	54,74%	—	55,20%
H	7,49%	—	7,37%
N	—	6,25%.	6,4%

Реакція Бейльштейна указывала на присутствіе (рѣзко) галоида.

Цинковой пылью и уксусной кислотой это третичное хлорнитросоединеніе возстановляется въ аминъ (содержащій галоидъ). Онъ пока не изслѣдованъ, въ виду малыхъ количествъ.

Изслѣдованіе полученныхъ нитросоединеній изъ хлоргидрата пинена и ихъ производныхъ продолжается, но и въ такомъ предварительномъ видѣ наши данныя указываютъ, что нитро-группа въ хлоргидратѣ пинена становится не при томъ углеродѣ, гдѣ находится хлоръ; въ противномъ случаѣ исключительно получилось-бы третичное нитросоединеніе, которое при возстановленіи дало бы аминъ, не содержащій галоида. Если принять формулу для хлоргидрата пинена (хлористаго борнила) такую:

```
            CH
          / |  \
H2C /       |    \ CH2
   |     C(CH3)2  |
H2C \       |    / CHCl
          \ | /
           CCH3
```

, то для третичнаго нитросоединенія возможно лишь одно положеніе; для вторичнаго нитросоединенія возможны три изомера, а для первичнаго — два. Дальнѣйшее изслѣдованіе выяснитъ, съ какими изъ возможныхъ изомеровъ мы имѣемъ дѣло.

Результатъ этой работы главнымъ образомъ пока таковъ.

1. Камфанъ (т. п. ок. 152°) и хлоргидратъ камфена нитруются значительно труднѣе, чѣмъ циклическіе углеводороды, имѣющіе группы CH и CH_2. Въ этомъ отношеніи они сходны съ камфорой, которая, впрочемъ, нитруется еще труднѣе слабой азотной кислотой. Это, вѣроятно, указываетъ на общность строенія ихъ ядра съ камфорой.

2. Въ нынѣ принятыхъ формулахъ камфана, хлоргидрата пинена и камфоры группа CH имѣется. Если она такъ слабо проявляется въ нитрованіи, то, значитъ, она и не имѣетъ обычнаго характера группы CH въ жирномъ и полиметиленовомъ рядахъ и скорѣе приближается къ группѣ CH—бензолового ядра. Слѣдуетъ замѣтить, что группа CH и въ жирномъ ряду только тогда рѣзко проявляется въ нитрованіи, когда она находится подъ вліяніемъ [1]) группы CH_3. Слѣдовательно, ни въ камфанѣ, ни въ камфорѣ, ни въ хлоргидратѣ пинена не должно быть группы CH, связанной съ CH_3.

---

[1]) См. Коноваловъ. Ж. Р. Х. О. 31 (*1899*), 1027.

Чтобы выяснить, насколько вѣроятно высказанное сейчасъ положеніе, однимъ изъ насъ въ область изслѣдованія введены: фенилдигидрокамфенъ (Коноваловъ [1]), изокамфанъ (Землеръ [2]), хлоргидратъ камфена (хлористый изоборнилъ), изоборнеолъ и фенханъ. Было-бы также весьма интересно испытать отношеніе къ слабой азотной кислотѣ трициклена (Е. Е. Вагнеръ).

Кромѣ нитросоединеній при нашей работѣ получаются кислоты (въ значительномъ количествѣ) и нейтральныя вещества; изслѣдованіе ихъ продолжается.

Кіевъ. 1 октября 1902 г.

Изъ химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института Императора Александра II.

13. О дѣйствіи бромистаго алюминія на кетоны.

Сообщеніе 1-е.

М. Коновалова и студ. Финогѣева.

Одному изъ насъ очень часто приходилось пользоваться реакціей Фриделя-Крафтса для синтезовъ ароматическихъ углеводородовъ и кетоновъ. При этомъ вниманіе обращалось и въ сторону процессовъ, сопровождающихъ главную реакцію, въ зависимости отъ температуры, отъ относительныхъ количествъ реагирующихъ тѣлъ вообще и галоиднаго алюминія въ частности, отъ величины и строенія галоиднаго радикала. Результаты изслѣдованія, касающіеся почти исключительно синтеза углеводородовъ, были отчасти уже опубликованы въ нѣскольких статьяхъ [3]). Настоящей замѣткой начинаются наши сообщенія, касающіяся кетоновъ.

Мы сдѣлали попытку синтезировать этилацетофенонъ, исходя изъ ацотофенона. Для этого въ смѣсь ацетофенона и бромистаго этила (молекула на молекулу) мы вводили понемногу бромистый алюминій ($^1/_4$ молекулы). Онъ растворялся въ смѣси, при чемъ не наблюдалось выдѣленія какихъ-либо газовъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34 (*1902*), 31.

[2]) Berl. Ber. 33 (*1900*), 774.

[3]) М. Коноваловъ. Ж. Р. Х. О. 26, 202; 27, 456; 30, 1031 и 1036; 34, 31.

При осторожномъ нагрѣванiи на водяной банѣ началось выдѣленiе бромистаго водорода. Продолжали нагрѣвать, пока не прекратится выдѣленiе этого газа. Обработавъ продуктъ реакцiи водой, отогнали отъ него оставшiйся неизмѣненнымъ бромистый этилъ на водяной банѣ. Затѣмъ отогнали при помощи водяного пара ацетофенонъ непрореагировавшiй. Остатокъ извлекли эфиромъ и высушили сѣрнокислымъ натрiемъ безводнымъ. По удаленiи эфира, жидкiй остатокъ перегонялся при 15 мм. ок. 210°—200°; въ перегонной колбочкѣ осталось еще очень немного вещества, которое скоро затвердѣло. Порцiя, кипящ. 200°—210° (при 15 мм.) при обыкновенномъ давленiи кипѣла преимущественно 340° — 345°; собрана, впрочемъ, еще маленькая фракцiя 345°—350°. Порцiи—обѣ—подвижныя, маслянистыя жидкости желтаго цвѣта.

Анализы ихъ.

I. Взято порцiи 345°—350°—0,201 гр.	Получено:	CO_2 0,6276 гр.; H_2O 0,1086 гр.
II. » » 345°—350°—0,200 »	»	CO_2 0,6292 гр.; H_2O 0,106 гр.
III. » « 340°—345°—0,3066 »	»	CO_2 0,9742 гр.; H_2O 0,1796 гр.

	Найдено:			Требуется
	Порцiя 345°—350°		Порцiя 340°—345°.	для $C_{16}H_{14}O$.
	I	II	III.	
C	85,14%	85,38%	86,65%	86,48%
H	6,00%	6,47%	6,40%	6,30%.

Молекулярный вѣсъ опредѣленъ (одно опредѣленiе) по Раулю въ бензольномъ растворѣ и оказался равнымъ 196, вмѣсто 222, что требуется для $C_{16}H_{14}O$.

Такимъ образомъ, порцiя 340° — 345° содержитъ вещество состава $C_{16}H_{14}O$. Это-же вещество, вѣроятно нѣсколько окислившееся, находится и въ порцiи 345°—350°. Удѣльный вѣсъ d_0^{20} = =1,108. Бромъ и хамелеонъ мгновенно обезцвѣчиваются веществомъ.

Предполагая, что въ нашихъ рукахъ находится непредѣльный кетонъ, мы обработали его хлористоводороднымъ гидроксиламиномъ (молекула на молекулу) въ спиртоводномъ растворѣ съ двуугленатрiевой солью по Бекманну. Получился продуктъ, хорошо кристаллизующiйся изъ эфира въ безцвѣтныхъ прямоугольныхъ параллелепипедахъ. Температура плавленiя 112°.

1. Взято вещества 0,1119 гр. Получено CO_2 0,3100 гр., H_2O 0,0654 гр.
2. Азота найдено 5,60%.

	Найдено:	Требуется: для $C_{16}H_{14}O{\cdot}NH_2OH$	для $C_{16}H_{14}{=}NOH$.
C	75,55%	75,29%	81,01%
H	6,49%	6,66%	6,33%
N	5,60%	5,49%	5,90%.

Очевидно изъ данныхъ анализа, что получился не оксимъ $C_{16}H_{14}NOH$, а оксаминъ (производное гидроксиламина) — продуктъ присоединенія гидроксиламина по мѣсту двойной связи къ кетону $C_{16}H_{14}O$.

Свойства полученнаго вещества подтверждаютъ данныя анализа: вещество при нагрѣваніи возстановляетъ фелингову жидкость; растворяется въ разбавленной соляной кислотѣ (при подогрѣваніи); сода выдѣляетъ обратно вещество, которое уже очень легко растворяется въ слабой соляной кислотѣ и въ ѣдкомъ кали. Прямо нашъ замѣщенный гидроксиламинъ не растворяется ни въ слабомъ, ни въ крѣпкомъ щелокѣ. Быть можетъ, при нагрѣваніи съ соляной кислотой происходитъ уже измѣненіе первоначальнаго вещества. Брома это вещество не обезцвѣчиваетъ.

Подобное отношеніе гидроксиламина въ настоящее время прочно установлено, преимущественно работами Гарриса [1]) и его учениковъ, для жирныхъ и нѣкоторыхъ циклическихъ непредѣльныхъ кетоновъ.

Такимъ образомъ, нашему кетону $C_{16}H_{14}O$ можетъ быть придана такая формула: $C_6H_5 — C(CH_3) = CH — CO — C_6H_5$. Это — метилстилбилфенилкетонъ или 1,3 -дифенилъ - 1 - метилъ - пропенонъ-3.

Его производному оксамину возможно приписать двѣ формулы: I) $C_6H_5 — C(CH_3)\ (NHOH) — CH_2 — CO — C_6H_5$ и II) $C_6H_5 — CH(CH_3) — CH(NHOH) — CO — C_6H_5$.

Какъ показали изслѣдованія Пилоти и Руфа [2]), а также Гарриса [3]) и др., производныя гидроксиламина, въ которыхъ группа NHOH находится при третичномъ углеродѣ, при осторожномъ окисленіи (удобнѣе всего желтой окисью ртути) даютъ нитрозосоединенія; образованіе послѣднихъ легко замѣтить по появленію синей окраски, пока они жидки или находятся въ растворѣ. Наше

[1]) Harries и др. Berl. Ber. 30, 230 и 2724, 31, 1372, 1810; 32 (*1899*), 1315.
[2]) Berl. Ber. 31 (*1898*), 221, 457.
[3]) Berl. Ber. 31 (*1898*), 1383, 1810.

вещество при кипяченіи съ желтой окисью ртути и водой даетъ синезеленое окрашиваніе. Слѣдуетъ, стало быть, принять для оксамина формулу I.

При окисленіи хамелеономъ нашъ кетонъ даетъ больше 40% (противъ теоріи) бензойной кислоты; высшихъ ароматическихъ кислотъ вовсе не оказалось. Это подтверждаетъ еще разъ принятую нами формулу непредѣльнаго кетона.

Низшій гомологъ этого кетона давно извѣстенъ: $C_6H_5CH = CHCOC_6H_5$ — бензилиденацетофенонъ; — въ такомъ случаѣ нашъ кетонъ можно назвать 3-метилбензилиденацетофенонъ.

Недавно извѣстны стали три изомера нашего кетона (всѣ три — твердые):

1) 1,4 - дифенилъ-3-бутенонъ-2, $C_6H_5CH_2COCH = CHC_6H_5$, т. п. 71°
2) 3,4 - дифенилъ-бутенонъ-2, $C_6H_5CH = C(C_6H_5)COCH_3$, т. п. 53°
3) 1-фенилъ-3*п*-толилпропенонъ-3, $C_6H_5CH = CHCO—C_6H_4CH_3$.

Первые два получены уплотненіемъ фенилацетина съ бензойнымъ алдегидомъ при помощи или ѣдкой щелочи или хлористоводородной кислоты (Гольдшмидтъ [1]), послѣдній — уплотненіемъ метилъ-*п*-толилкетона съ бензойнымъ алдегидомъ при помощи ѣдкаго натра (Зорге [2])).

Быть можетъ, удастся закристаллизовать и нашъ кетонъ [3])

Изъ сказаннаго видно, что бромистый этилъ участія не принималъ; онъ служилъ растворителемъ и умѣрялъ реакцію. Если его мы брали мало, и нагрѣвали сильнѣе, то меньше получалось кетона $C_{16}H_{14}O$; зато больше появлялось выше кипящихъ фракцій. Изъ этихъ фракцій постепенно выдѣлялось кристаллическое вещество. Этого кристаллическаго вещества еще больше получается, если нагрѣвать ацетофенонъ съ бромистымъ алюминіемъ совсѣмъ безъ растворителя; реакція тогда протекаетъ энергичнѣе и быстрѣе. Получается тогда продуктъ реакціи—бурая, кашицеобразная масса. Обработавъ эту массу водой и удаливши остатокъ непрореагировавшаго ацетофенона отгонкой съ водянымъ паромъ, мы, при по-

---

[1]) G. Goldschmiedt, Chemisch. Central Blatt., *1897*, II 744; *1898*, II 978; *1901*, II, 1054.

[2]) R. Sorge, Berl. Ber. 35 (*1902*), 1070.

[3]) Кромѣ того, что нашъ кетонъ пока не удалось закристаллизовать, есть еще характерное отличіе его отъ указанныхъ непредѣльныхъ кетоновъ: для нѣкоторыхъ изъ нихъ указано образованіе оксимовъ съ гидроксиламиномъ, а не оксаминовъ. Дальнѣйшее изслѣдованіе должно выяснить это различіе.

М. К.

мощи многократной перекристаллизовки изъ бензола и ацетона, выдѣлили бѣлое кристаллическое вещество, съ т. п. 172°.

Взято вещества 0,2034 гр. Получено CO_2 = 0,7035 гр., H_2O = 0,1148 гр.

Найдено:	Требуется: для $C_{24}H_{18}$
C = 93,91%	94,11%
H = 6,24%	5,89%.

Очевидно, мы имѣемъ дѣло съ симметричнымъ трифенилбензоломъ $C_6H_3(C_6H_5)_3$, который, по книгѣ Бейльштейна, долженъ плавиться 169° — 170°.

Для убѣжденія въ тождествѣ трифенилбензола нашего съ указаннымъ въ книгѣ Бейльштейна, мы получили однобромистое производное его при дѣйствіи брома въ сѣроуглеродномъ растворѣ. Получился бромидъ, тождественный съ извѣстнымъ уже бромопроизводнымъ; плавится онъ, какъ указано [1]), при 104°.

Результаты нашего маленькаго изслѣдованія сводятся къ слѣдующему.

1) Подъ вліяніемъ бромистаго алюминія ацетофенонъ уплотняется, образуя сначала, быть можетъ, оксикетонъ (по типу алдольнаго уплотненія):

$$\text{I}\quad \begin{matrix} C_6H_5COCH_3 \\ HCH_2COC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5C(OH)CH_3 \\ | \\ CH_2COC_6H_5 \end{matrix}$$

$$\text{II}\quad \begin{matrix} C_6H_5C(OH)CH_3 \\ | \\ CH_2COC_6H_5 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_6H_5C(CH_3) \\ \| \\ CH - COC_6H_5 \end{matrix}$$

2) При болѣе энергичномъ взаимодѣйствіи реакція протекаетъ уже между тремя молекулами ацетофенона.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ / \\ C_6H_5{-}CO \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO{-}C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ \backslash \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \; - 3H_2O = \begin{matrix} & CH & \\ C_6H_5{-}C & & C{-}C_6H_5 \\ HC & & CH \\ & C & \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{matrix}$$

3 частицы ацетофенона. Симметрич. трифенилбензолъ.

[1]) Бертольдъ и Енглеръ, Berl. Ber. 7, 1123.

Участіе бромистаго алюминія, какъ и въ другихъ подобныхъ случаяхъ, заключается въ томъ, что сначала получается комплексное соединеніе ацетофенона съ бромистымъ алюминіемъ. На возможность такого комплекса указываетъ, напр., Перрье [1]) въ своей статьѣ о роли хлористаго алюминія въ реакціи Фриделя-Крафтса.

Мы наблюдали очень легкое образованіе уже на холоду такого твердаго комплекса бромистаго алюминія съ ацетономъ. Комплексъ этотъ легко очищается промывкой бромистымъ этиломъ.

Его составъ и реакціи въ настоящее время изучаются въ нашей лабораторіи. Предпринимаются также опыты надъ дѣйствіемъ бромистаго алюминія на различные кетоны (жирные, вообще циклическіе и въ частности ароматическіе).

Вѣроятно при синтезахъ кетоновъ по Фриделю-Крафтсу во многихъ случаяхъ имѣетъ мѣсто образованіе уплотненныхъ непредѣльныхъ кетоновъ и углеводородовъ, особенно, если берется много галоиднаго алюминія и не умѣряется температура реакціи. При синтезѣ углеводородовъ одинъ изъ насъ давно нашелъ путемъ опыта, что слѣдуетъ брать вообще меньше галоиднаго алюминія, чѣмъ прежде брали. Для большинства случаевъ достаточно брать хлористаго алюминія 10% отъ взятаго галоиднаго радикала [2]).

3 ноября 1902 г.

Кіевъ. Политехнич. Институтъ.

Изъ лабораторіи при Старо-Русскихъ минеральныхъ водахъ.

О растворимости гипса въ присутствіи хлористыхъ металловъ.

Н. А. Орлова.

При анализахъ минеральной воды и получаемыхъ изъ нея соляныхъ и маточныхъ разсоловъ мнѣ пришлось встрѣтиться съ нѣ-

---

[1]) Perrier, Berl. Ber. 33 (*1900*), 815.
[2]) Извѣстія Моск. СХ. Инст. *1899*, 161.

которыми особенностями въ растворимости гипса, которыя заставили меня предпринять рядъ количественныхъ опредѣленій. Результаты этихъ опредѣленій имѣютъ нѣкоторое значеніе для ученія о составѣ природныхъ водъ, почему я и позволяю себѣ изложить ихъ вкратцѣ въ настоящемъ сообщеніи.

Старорусская минеральная вода заключаетъ въ себѣ около $1^{1}/_{2}\,{}^{0}/_{0}$ хлористаго натрія, около $0{,}23\,{}^{0}/_{0}$ хлористаго кальція и около $0{,}18\,{}^{0}/_{0}$ гипса и хлористаго магнія; при сгущеніи воды вначалѣ увеличивается содержаніе всѣхъ составныхъ частей въ растворѣ, затѣмъ начинается выпаденіе кристалловъ поваренной соли, затѣмъ при все-увеличивающемся содержаніи хлористыхъ кальція и магнія начинаетъ уменьшаться процентное содержаніе поваренной соли въ растворѣ, доходя до ничтожной величины въ крѣпкихъ маточныхъ разсолахъ [1]). При своихъ анализахъ я находилъ, что содержаніе гипса въ растворѣ вначалѣ увеличивается, затѣмъ падаетъ. Такъ какъ извѣстно было, что въ присутствіи хлористаго натрія растворимость гипса увеличивается, то и можно было предположить, что увеличеніе растворимости имѣетъ мѣсто лишь рядомъ съ увеличеніемъ содержанія хлористаго натрія въ растворѣ; когда-же въ маточномъ щелокѣ начнетъ преобладать хлористый кальцій, то можетъ наступить пониженіе растворимости отъ вліянія растворимыхъ известковыхъ солей, что тоже является уже извѣстнымъ фактомъ. Для выясненія количественной стороны вопроса я предпринялъ рядъ опытовъ опредѣленія растворимости гипса въ растворахъ хлористыхъ солей. Техника работы заключалась въ слѣдующемъ: приготовлялись растворы, содержащіе опредѣленное количество безводнаго хлорида, насыщались порошкомъ свѣжеприготовленнаго гидрата $CaSO_4$, отвѣшивалось 50,0 раствора и въ растворѣ опредѣлялся гипсъ по количеству сѣрной кислоты (опредѣлявшейся по обычному способу). Такимъ образомъ были испытаны растворы хлористаго натрія и хлористаго кальція. Въ крѣпкихъ растворахъ хлористаго магнія очень трудно было получать плотный осадокъ $BaSO_4$, несмотря на всѣ предосторожности и повтореніе серій опытовъ, и я приведу только одну надежную цифру для $10\,{}^{0}/_{0}$-го раствора $MgCl_2$=8,9660 на 1000,0 раствора. Для NaCl и $CaCl_2$ получены были слѣдующія числа:

---

[1]) Н. Орловъ. Химическій очеркъ солеваренія въ Старой Руссѣ. «Фармацевтическій Журналъ», 1901 г.

Крѣпость раствора хлористаго металла:	Содержаніе $CaSO_4$ въ 1000 частяхъ раствора. Растворъ $CaCl_2$:	Растворъ NaCl:
0,1%	1,8560	—
0,5 »	1,4040	2,8885
0,7 »	1,3235	—
0,8 »	1,2080	—
0,9 »	1,1890	—
1 »	1,130	3,3652
2 »	1,1250	4,2602
3 »	1,0570	4,5724
4 »	1,0418	5,2772
5 »	1,0362	5,5737
10 »	0,8513	6,5385
15 »	0,7614	6,4222
20 »	0,5548	5,8991
25 »	0,3952	—
30 »	0,1860	—
35 »	0,1511	—
40 »	0,1278	—

Если отнести содержаніе $CaSO_4$ къ чистой водѣ за вычетомъ растворенныхъ хлоридовъ, то получится такая растворимость:

Въ присутствіи % хлоридовъ.	Въ 1000 частяхъ чистой воды. При $CaCl_2$:	При NaCl:
1%	1,1414	3,3992
2 »	1,1480	4,3471
3 »	1,0897	4,7138
4 »	1,0852	5,4971
5 »	1,0863	5,8671
10 »	0,9459	7,2650
15 »	0,8958	7,5555
20 »	0,6935	7,3739
25 »	0,5270	—
30 »	0,2657	—
35 »	0,2324	—
40 »	0,2130	—

Изъ той и другой таблицы видно, что $CaCl_2$ понижаетъ, а NaCl повышаетъ растворимость гипса и что, по отношенію къ водѣ раствора, растворимость гипса въ присутствіи NaCl становится постоянной, уже начиная съ 10% содержанія NaCl въ растворѣ, т. е. не достигаетъ такой большой величины, какъ при $MgCl_2$. $CaCl_2$ въ 35—40%-номъ растворѣ понижаетъ растворимость гипса приблизительно въ 10 разъ противъ растворимости въ чистой водѣ.

---

*

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Замѣтка о натріевой соли надугольной кислоты.

С. Танатара.

Въ 1899 г. я описалъ [1]) натріевую соль надугольной кислоты— $Na_2CO_4+1^1/_2 H_2O$, полученную мною при дѣйствіи перекиси водорода на растворъ соды. По моимъ наблюденіямъ «zerfällt dieses Salz in wässeriger Lösung allmälig in Wasserstoffsuperoxyd und Natriumcarbonat». Опредѣленіе теплоты разложенія этой соли соляной кислотой показало мнѣ, что растворъ этой соли въ водѣ [2]) отличается отъ раствора смѣси эквивалентныхъ количествъ соды и перекиси водорода. Все-таки я не пришелъ къ категорическому заключенію о томъ, что соль эту нужно выразить вышеприведенной формулой, а указавъ на то, что надугольныя соли другихъ металловъ не получаются при взаимодѣйствіи натріевой соли съ солями металловъ второй группы и тяжелыхъ металловъ, говорю: «angesichts dessen, dass andere Salze der Percarbonsäure nicht zu erhalten sind, sowie der Existenz der Verbindung $Na_2CO_4+^1/_2H_2O_2+$ $+H_2O$ [3]) ist es zu erwägen ob nicht die hier beschriebenen Percarbonate eigentlich Doppelverbindungen der Carbonate mit Wasserstoffsuperoxyd sind, in welchen Wasserstoffsuperoxyd die Stelle des Krystallwassers vertritt». Обсуждая этотъ вопросъ, я привелъ нѣкоторые доводы противъ такого воззрѣнія и между прочимъ тотъ, что перекись водорода въ другихъ соляхъ не проявляетъ способности замѣнять кристаллическую воду. Но въ 1901 году мнѣ удалось получить соединенія перекиси водорода съ солями ($KF+$ $+H_2O_2$, $Na_2SO_4+H_2O_2+9H_2O$) [4]), въ которыхъ перекись водорода замѣняла кристаллизаціонную воду. Вопросъ о состояніи натріевой соли надугольной кислоты въ растворѣ оставался невполнѣ рѣшеннымъ.

Въ 1902 году Казанецкій коснулся этого вопроса [5]), но ничего для его рѣшенія не далъ, ибо то обстоятельство, что «эфиръ изъ

---

[1]) Berl. Ber. 32, 1544.

[2]) Опытъ производился при 9° С.

[3]) Болѣе богатая активнымъ кислородомъ соль, описанная мною (l. c.).

[4]) Zeit. f. anorg. Chemie *1901.* 255.

[5]) Ж. Р. Х. О. *1902.* 204.

раствора извлекаетъ все количество перекиси водорода» ничего не доказываетъ, кромѣ извѣстнаго факта, что соль эта отчасти гидролизуется водою [1]), ибо всякое неполное (равновѣсное) разложеніе можно довести до конца, удаляя продукты разложенія.

Я приведу нѣкоторыя данныя, относящіяся къ этому вопросу:

1) 100 к. с. слабой чистой перекиси водорода (титръ 46 к. с. $^1/_{10}$ норм. хамелеона на 3,5 к. с.) охлаждены до +2° С. и прибавлено 60 к. с. эфира. Послѣ достаточнаго взбалтыванія въ ледяной водѣ опредѣленъ коэффиціентъ распредѣленія перекиси водорода.

Въ 3,5 к. с. эфирной фазы перекиси водорода на 4,1— 4,1 к. с. хамел.
» » водной » » » » 41,7—41,5 » »

По прибавленіи соды:

Въ 3,5 к. с. эфирной фазы перекиси водорода на 2,9—2,8—2,8 к. с. хамел.
» » водной » » » » 40,8—40,7 » »

2) Условія тѣ же, что при первомъ опытѣ.

На эфирную фазу 3,8— 3,9 к. с. хамел.
» водную » 39,8—39,8 » »

По прибавленіи 7 гр. соды:

На эфирную фазу 2,7— 2,6 к. с. хамел.
» водную » 39,8—39,3 » »

Изъ этихъ данныхъ видно, что при прибавленіи соды къ раствору перекиси водорода, значительная часть послѣдней (около 30% теоретически возможнаго количества) связывается содой. Слѣдовательно натріевая соль надугольной кислоты хотя значительно, но невполнѣ разлагается въ растворѣ на соду и перекись водорода. Также относятся къ водѣ соли и многихъ другихъ надкислотъ, въ томъ числѣ вѣроятно и надугольной кислоты Констама и Гансена.

На степень гидролиза имѣетъ вліяніе температура и концентрація раствора. Повышеніе температуры и уменьшеніе концентраціи увеличиваютъ гидролизъ.

Вотъ примѣръ:

3) 100 к. с. перекиси водорода, 50 к. с. эфира.
Температура 20° С.

Въ 3,5 к. с. эфирной фазы перекиси водорода на 1,6— 1,5 к. с. хамел.
» » водной » » » » 25,3—25,5 » »

По прибавленіи 2,7 гр. соды:

Въ 3,5 к. с. эфирной фазы перекиси водорода на 1,3—1,2—1,3 к. с. хамел.
» » водной » » » » 24,8—24,4 » »

---

[1]) Также относятся по изслѣдованіямъ Писаржевскаго надвольфрамовая, надурановая и надборная кислоты: ихъ соли значительно (25—60%) гидролизуются водой съ образованіемъ свободной перекиси водорода.

И эти наблюденія не позволяютъ съ полной увѣренностью установить опредѣленный взглядъ на разсматриваемое здѣсь соединеніе, ибо и двойныя соединенія могутъ растворяться въ водѣ безъ полнаго распада на компоненты. Я полагаю однако, что надугольная кислота и другія надкислоты и всѣ перекиси одинаково представляютъ высшіе окислы элементовъ. Одни изъ этихъ окисловъ (сообразно съ термическимъ результатомъ образованія или разложенія) разлагаются кислотами и даже водой съ образованіемъ перекиси водорода, другіе же водой не разлагаются, а съ кислотами выдѣляютъ кислородъ. Наконецъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, когда, при разложеніи кислотой, теплоты выдѣляющейся достаточно для образованія перекиси водорода, образованіе это не замѣчается потому, что участвующія въ реакціи вещества каталитически разрушаютъ перекись водорода [1]).

Найденное Писаржевскимъ образованіе «настоящихъ» перекисей при дѣйствіи хлорноватистой кислоты уничтожаетъ еще одинъ демаркаціонный признакъ, установленный Пиччини (Piccini) для отличія настоящихъ перекисей отъ другихъ.

Изъ лабораторіи Фармацевтическаго Института Юрьевскаго Университета.

Замѣтка къ способу полученія камфоры изъ пинена дѣйствіемъ щавелевой кислоты.

И. В. Шиндельмейзера.

Изъ изслѣдованій Бушарда-Лафона, Лафона, Рейхлера и Ерчиковскаго [2]) извѣстно, что пиненъ надъ вліяніемъ одноосновныхъ органическихъ кислотъ превращается въ терпинеоловыя, борнеоловыя или фенхиловыя производныя. То же самое нужно было ожидать и при дѣйствіи щавелевой кислоты на пиненъ, хотя въ французскомъ патентѣ [3])

---

[1]) Сравни Berl. Ber. *1900*. 205. Superoxide. Tanatar.

[2]) Bull. Soc. chim. [2] 45, 291. [3] 15, 368. Ж. Р. Х. О. 28, 132.

[3]) The Ampere Electro-Chemical-Company. Verfahren zur Darstellung von Campher. Chemiker-Zeitung. Rep. 163. *1901*. Chem. Centralblatt. 975. *1902*.

По патенту скипидарное масло и безводная щавелевая кислота нагрѣваются продолжительное время свыше 100°, по первой редакціи была указано температура 120°—130°. При этой реакціи получаются преимущественно камфора, щавелевый и муравьиный эфиры борнеола. Выдѣливъ камфору перегонкой, а

указывается, что помимо борнеола получается еще и камфора. Такъ какъ окисленіе подъ вліяніемъ щавелевой кислоты здѣсь не могло происходить, а скорѣе надо было ожидать возстановленія отъ образующейся муравьиной кислоты, трудно было представить образованіе камфоры. Отмѣчая этотъ исключительный фактъ, мы при провѣркѣ методовъ полученія гидроароматическихъ спиртовъ Бертрама-Вальбаума [1]) и Кондакова [2]) провѣрили и послѣдній, обративъ главное вниманіе на то, дѣйствительно ли получается здѣсь камфора или другой кетонъ — пинокамфонъ.

Благодаря неопредѣленности указаній въ патентѣ, намъ пришлось подыскивать болѣе благопріятныя условія для увеличенія выхода гидроароматическаго спирта или кетона. Опыты производились такъ, что каждый разъ нагрѣвались 5 ч., какъ указано въ патентѣ, скипидара и 1 ч. совершенно обезвоженной щавелевой кислоты въ круглодонной колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ на олеонафтенной банѣ, устраняя вліяніе влаги. Нагрѣваніемъ такой смѣси въ продолженіе восьми часовъ около 130° получилось свыше 40% густого смолистаго вещества, не кристаллизующагося и не омыляющагося даже при нагрѣваніи съ крѣпкой спиртовой щелочью въ продолженіе 18 ч. Отъ нагрѣванія съ ѣдкой известью получилось при этомъ канифолеобразная твердая масса, очень незначительное количество сложнаго эфира и взятый углеводородъ. Если сократить время нагрѣванія, то выходъ сложнаго эфира не увеличивается, получается обратно невошедшій въ реакцію углеводородъ и меньше продуктовъ уплотненія.

Варіируя опыты на разные лады, намъ удалось установить, что самый лучшій выходъ сложныхъ эфировъ и меньше продуктовъ уплотненія будутъ, если нагрѣть смѣсь не выше 110°. Для отдѣленія продуктовъ реакціи мы прибавляли къ охлажденной смѣси холодную

сложные эфиры омыливъ известью въ борнеолъ, окисляютъ его двухромовой смѣсью. По объясненію сперва образуется изъ пинена съ щавелевой кислотой пинилоксалатъ, который при нагрѣваніи распадается на воду, окись углерода и камфору. Рядомъ съ этимъ соединеніемъ изъ другой части пинена получается отъ образующейся изъ щавелевой кислоты муравьиной кислоты форміатъ, дающій борнеолъ. Изъ 350 вѣсовыхъ частей безводнаго американскаго терпентиннаго масла, состоящаго преимущественно изъ лѣваго пинена, получается 100 ч. камфоры.

[1]) Способъ Бертрама-Вальбаума собственно есть видоизмѣненіе способа Бушарда-Лафона Lieb. Ann. 300, 286; 313, 367. Ann. chim. et phys. [6] 16. 238. *1889*.

[2]) I. Kondakow, Synthese unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe. Journal f. prakt. Chem. N. F. 65. 201, *1902*.

воду, отдѣляли кислый водный растворъ, нейтрализовали остатокъ содой и подвергали его перегонкѣ воднымъ паромъ. Въ остаткѣ получилась полужидкая масса, неперегоняющаяся ни подъ обыкновеннымъ давленіемъ, ни въ разрѣженномъ пространствѣ безъ разложенія. Остатокъ этотъ омылялся крѣпкой спиртовой щелочью на водяной банѣ и при перегонкѣ съ водянымъ паромъ далъ кристаллическое вещество съ сильнымъ запахомъ борнеола. Часть, неперегнавшаяся съ водянымъ паромъ, еще разъ омылялась, но летучаго кристаллическаго соединенія не дала.

Въ щелочной водной жидкости оказалась щавелевая кислота.

Оставалось рѣшить, изъ чего состоитъ твердое кристаллическое соединеніе, содержитъ оно камфору, пинокамфонъ или только борнеолъ.

Для отдѣленія кетоновъ мы пытались отдѣлить ихъ въ видѣ оксимовъ.

Кристаллическое вещество дли этого нагрѣвалось съ гидроксиламиномъ и двууглевонатріевой солью въ спиртовой средѣ, по указаніямъ Бекмана [1]). Послѣ соотвѣтствующихъ обработокъ продуктъ извлекался 25% сѣрной кислотой, но изъ кислой жидкости не получилось ни оксима камфоры, ни пинокамфона. Далѣе часть вещества нагрѣвалась въ запаянной трубкѣ съ ангидридомъ [2]) фталевой кислоты въ продолженіе 10 часовъ при 150° и изъ кислаго эфира былъ полученъ омыленіемъ недѣятельный борнеолъ съ точкой плавленія 203°, а послѣ перекристаллизаціи изъ петролейнаго эфира съ точкой кипѣнія 212°.

Сырой борнеолъ до перекристаллизаціи плавится около 198°—200°, а при перегонкѣ получается при 280° нѣсколько капель затвердѣвающей жидкости, по всей вѣроятности состоящей изъ камфена [3])

Часть, перегоняющаяся съ воднымъ паромъ, была послѣ омыленія подвергнута дробной перегонкѣ при обыкновенномъ давленіи, при чемъ получилось еще нѣкоторое количество борнеола. Въ самомъ лучшемъ случаѣ выходъ борнеола изъ 350 гр. пинена и соотвѣтствующаго количества щавелевой кислоты получается 70 гр. спирта, а камфоры не получается. Терпенный углеводородъ, полученный обратно послѣ реакціи, состоитъ изъ дипентена, тетрабромидъ котораго, приготовленный по способу Байера-Виллигера [4]), плавится

---

[1]) Beckmann. Lieb. Ann. **250**, 351.

[2]) Haller. Compt. rend. 108. 1308, *1889*.

[3]) Бушарда и Лафонъ получили камфенъ при нагрѣваніи пинена съ бензойной кислотой при 150°. Compt. rend. **113**, 551.

[4]) Berl. Ber. **27**. 448.

при 125°, т. е. пиненъ отъ дѣйствія щавелевой и муравьиной кислотъ заизомеризовался въ дипентенъ.

Пинилоксалатъ, по указаніямъ патента, при продолжительномъ грѣваніи, отщепляя окись углерода и воду, превращается въ камфору.

Чтобы и это объясненіе провѣрить, сначала нагрѣвался при выше указанныхъ условіяхъ пиненъ съ щавелевой кислотой, жидкость отсасывалась отъ невошедшій въ реакцію щавелевой кислоты и часть ея нагрѣвалась въ продолженіе 6 часовъ на масляной банѣ при 160°—170°. Но и въ этомъ случаѣ не получилось камфоры, а выходъ борнеола уменьшился.

Съ согласія И. Л. Кондакова мы пытались приготовить эфиръ борнеола муравьиной кислоты по его способу. Весьма выгодно вліяло на выходъ уксуснаго эфира борнеола нагрѣваніе смѣси пинена съ уксусной кислотой на водяной банѣ до 50°. Но не такъ шла реакція съ муравьиной кислотой, здѣсь уже происходило сильное разогрѣваніе—почти до кипѣнія—при простомъ смѣшеніи ледяной муравьиной кислотой съ пиненомъ уже безъ хлористаго цинка. Между продуктами реакціи не оказалось борнеола, а лишь продукты полимеризаціи. Попытки получить эфиръ муравьиной кислоты при такихъже условіяхъ, какъ съ уксусной кислотой, не увѣнчалась успѣхомъ и при веденіи реакціи на холоду получилось незначительное количество борнеола. Но при проведеніи реакціи съ нѣкоторыми измѣненіями получается выходъ муравьинаго эфира, превышающій выходъ уксуснокислаго. Для этого муравьиную кислоту и пиненъ передъ смѣшеніемъ нужно сильно охладить и смѣсь оставить при комнатной температурѣ до начала самонагрѣванія; охладивъ снова смѣсь, прибавляютъ небольшое количество хлористаго цинка и оставляютъ на нѣкоторое время при комнатной температурѣ, а потомъ уже нагрѣваютъ на водяной банѣ въ продолженіе 3—4 часовъ не выше 35°. Выходъ зависитъ всецѣло отъ количества хлористаго цинка и отъ нагрѣванія. Безъ прибавленія хлористаго цинка борнеола почти не получается, а если не погрѣть въ присутствіи хлористаго цинка, то выходъ борнеола малый. При соблюденіи условій выходъ, какъ сказано, хорошій, доходящій до 35%, т. е. выходъ борнеола при послѣднемъ способѣ куда лучшій, чѣмъ при первомъ. Первый способъ, кромѣ того, въ своемъ принципѣ не новъ, такъ какъ Бертрамъ и Вальбаумъ также приготовляли щавелевые эфиры нагрѣвая съ разбавленной сѣрной кислотой. Наша задача была выяснить выгодность того или другого изъ вышеуказанныхъ способовъ для полученія борнеола, а изъ него камфоры для практическихъ цѣлей.

Для перваго способа требуется продолжительное нагрѣваніе безводнаго скипидарнаго масла съ дорогой безводной щавелевой кислотой. Получается выходъ борнеола не особенно хорошій, камфоры совершено не получается. Второй способъ даетъ лучшій выходъ борнеола, но требуетъ выполненія извѣстныхъ выходныхъ условій и муравьиной кислоты, также дорогой, хотя часть невошедшей въ реакцію кислоты можно снова утилизировать.

Потому несравненно выгоднѣе пользоваться нашимъ масломъ изъ Abies sibirica, которое вывозится въ большихъ количествахъ заграницу, а у насъ имъ совсѣмъ не пользуются. Масло это содержитъ по изслѣдованіямъ [1]) около $36^0/_0$ ацетата борнеола, а въ образцѣ, изслѣдованомъ мною, находилось свыше $50^0/_0$ ацетата борнеола съ лѣвымъ вращеніемъ $[\alpha]_{D20} = -43{,}63^\circ$, кромѣ того смѣсь пинена съ камфеномъ [2]).

Отдѣлить эти терпены отъ сложнаго эфира не представляетъ затрудненія простой фракціонировкой, а остатокъ омылить хотя простымъ нагрѣваніемъ съ ѣдкой известью. Несомнѣнно для техники выгоднѣе получать камфору изъ масла пихты даже въ такомъ случаѣ, если въ немъ будетъ содержаться только $36^0/_0$ ацетата борнеола, чѣмъ получать нагрѣваніемъ пинена со щавелевой кислотой. Если иностранцы находятъ это выгоднымъ, тѣмъ паче это выгодно намъ, имѣющимъ готовый природный матеріалъ. Поэтому не мѣшало бы Министерству Государственныхъ Имуществъ принять мѣры къ регулированію вывоза этого дорогого масла заграницу и озаботиться о раціональной культуры пихты (весьма распространенной въ Сибири и восточныхъ губерніяхъ Россіи) какъ это напр. дѣлается во Франціи съ Picea maritima, такъ какъ это можетъ принести такую же громадную пользу для нашего народнаго хозяйства, какъ приноситъ культура Pinus для населенія Landes [3]) во Франціи и North-Carolina [4]) въ Соединенныхъ Штатахъ Сѣверной Америки, откуда

---

[1]) Hirschsohn. Pharm. Zeitschr. f. Russl. 593, *1892* и Bericht von Schimmel u Co. October. *1896*. 42 и 76. E. Gildemeister. Die aether. Oel. etc. 341. *1899*.

[2]) Голубовъ въ маслѣ Pinus sibirica нащелъ также твердый терпенный углеводородъ камфенъ съ точкой плавленія 30°, но его свойства не опредѣлены. Ж. Р. Х. О. 20. 585, *1888*.

[3]) Chambrelent, Les Landes de Gascogne, leurs assainissement, leurs mise en culture etc. Paris *1887*. Grandjean, Les Landes et le Dunes de Gascogne. Paris *1897*. Rabate, L'état actuel de l'industrie etc. Revue generale des sciences pures et appliquées № 3. Paris. *1900*.

[4]) Ashe, The forests, forest lands and forest products of eastern North Carolina. North Carolina geological survey. *1894*.

ежегодно вывозится на нѣсколько сотъ милліоновъ франковъ скипидарнаго масла и побочныхъ его продуктовъ.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

О соединеніяхъ трифенилкарбинола съ нѣкоторыми органическими основаніями.

А. Е. Чичибабина.

Нѣсколько мѣсяцевъ тому назадъ [1]) мною было описано соединеніе трифенилкарбинола съ пиридиномъ $(C_6H_5)_3COH.C_5H_5N$. Образованіе этого соединенія было объяснено мною кислотными свойствами трифенилкарбинола, выражаемыми, между прочимъ, въ томъ, что трифенилкарбинолъ образуется уже на холоду при энергичной реакціи соотвѣтствующихъ галоидныхъ соединеній (трифенилхлорметана и трифенилбромметана) съ водой въ присутствіи пиридина.

Въ виду интереса, возбуждаемаго въ настоящее время трифенилкарбиноломъ и его галоидными соединеніями, интересно было изслѣдовать, насколько общимъ является свойство трифенилкарбинола соединяться съ органическими основаніями.

Опыты, произведенные мною въ этомъ направленіи, результаты которыхъ я публикую теперь въ виду того, что отчасти въ томъ же направленіи производятся опыты извѣстнымъ А. Байеромъ [2]), показали, что кромѣ пиридина, трифенилкарбинолъ вступаетъ въ соединенія и съ нѣкоторыми другими органическими основаніями. Именно, до сихъ поръ мною были изслѣдованы соединенія трифенилкарбинола съ хинолиномъ и съ фенилгидразиномъ.

Соединеніе трифенилкарбинола съ хинолиномъ $(C_6H_5)_3COH.C_7H_8N$. При смѣшеніи трифенилкарбинола съ хинолиномъ въ частичной пропорціи происходитъ очень слабое разогрѣваніе, и сначала полужидкая масса быстро затвердѣваетъ. Вещество легко растворяется въ органическихъ растворителяхъ—эфирѣ, спиртѣ и бензолѣ,—но въ растворахъ оно непрочно безъ избытка хинолина и при пере-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **34.** 137 (*1902*).

[2]) Berl. Ber. 35. 3015 (*1902*).

кристаллизовкѣ изъ горячаго бензола разлагается, выдѣляя при охлажденіи кристаллы трифенилкарбинола. Наоборотъ, вещество можно перекристаллизовать изъ небольшого количества бензола, содержащаго избытокъ хинолина, при чемъ, выдѣляясь при медленномъ охлажденіи, или при медленномъ испареніи бензола, оно можетъ быть получено въ видѣ крупныхъ плотныхъ кристалловъ. Эти кристаллы, промытые петролейнымъ эфиромъ, въ которомъ они не очень растворимы, и высушенные на воздухѣ, при нагрѣваніи плавятся при 52° въ слегка мутную жидкость. Они имѣютъ вышеуказанный составъ.

I. Взято 0,2199 гр. Получено 0,1228 гр. H_2O и 0,6942 гр. CO_2
II. » 0,2212 » » 7,95 к. с. N при $22^1/_2$° и давленіи 741 мм. при 17°.

Откуда найдено:		Требуется для $C_{28}H_{28}NO$:
H	6,20%	5,91%
C	86,10 »	86,37 »
N	3,94 »	3,59 »

То же соединеніе, какъ показываетъ температура плавленія его, получается въ видѣ мелкихъ кристалловъ при перекристаллизовкѣ вещества изъ горячаго хинолина.

Соединеніе трифенилкарбинола съ фенилгидразиномъ $(C_6H_5)_3COH.C_6H_5NH.NH_2$. При смѣшеніи частичныхъ количествъ трифенилкарбинола и фенилгидразина явленія тѣ же, что и съ хинолиномъ. Соединеніе, сравнительно, прочно и можетъ быть перекристаллизовано изъ теплаго эфира или изъ горячаго бензола. При медленной кристаллизаціи оно можетъ быть получено въ видѣ прекрасныхъ большихъ прозрачныхъ кристалловъ. При нагрѣваніи вещество распадается около 86° на смѣсь жидкости и кристалловъ. При нагрѣваніи вещества на пористой пластинкѣ въ воздушной банѣ при 120° жидкость впитывается пластинкой, остающіеся же на пластинкѣ кристаллы оказались,—судя по температурѣ плавленія и растворимости въ разныхъ растворителяхъ,—трифенилкарбиноломъ. При продолжительномъ лежаніи на воздухѣ кристаллы пріобрѣтаютъ буроватую или розоватую окраску, вѣроятно, вслѣдствіе окисленія, при сохраненіи же въ замкнутомъ пространствѣ они болѣе прочны. Анализъ свѣже-перекристаллизованныхъ кристалловъ далъ цифры, согласныя съ вышеуказаннымъ составомъ.

I. Взято 0,2048 гр. Получено 0,1188 гр. H_2O и 0,6127 гр. CO_2
II. » 0,2253 » » 0,1330 » H_2O » 0,6718 » CO_2
III. » 0,2049 » » 14,4 к. с. N при 18° и давленіи 748 мм. при 16°.
IV. » 0,2978 » » 16,2 к. с. N » 21° » » 749 » » 18°.

Откуда найдено:	H	C	N
I	6,45%	81,59%	»
II	6,56 »	81,32 »	»
III	»	»	7,95%
IV	»	»	7,85 »
Требуется по формулѣ	6,52 »	81,52 »	7,61 »

То же соединеніе образуется при дѣйствіи избытка фенилгидразина на трифенилбромметанъ въ эфирномъ растворѣ въ присутствіи влажности. Происхожденіе соединенія въ этомъ случаѣ объясняется, несомнѣнно, реакціей, аналогичной реакціи трифенилбромметана съ пиридиномъ [1]).

$$1)\ (C_6H_5)_3CBr + C_6H_5NHNH_2 + H_2O = (C_6H_5)_3COH + C_6H_5NHNH_2.HBr$$

$$2)\ (C_6H_5)_3COH + C_6H_5NHNH_2 = (C_6H_5)_3COH.C_6H_5NHNH_2.$$

Съ другими аминами: анилиномъ, диметиланилиномъ и диизоамиламиномъ аналогичныхъ соединеній я получить не могъ. При перекристаллизовкѣ трифенилкарбинола изъ избытка нагрѣтыхъ основаній трифенилкарбинолъ выдѣляется въ неизмѣненномъ видѣ. Точно такъ же мною было найдено, что сухой амміакъ трифенилкарбиноломъ при обыкновенной температурѣ не поглощается.

Хотя эти факты и не вполнѣ исключаютъ объясненія образованія описанныхъ здѣсь соединеній кислотностью трифенилкарбинола, но они дѣлаютъ возможными и другія объясненія.

Поэтому вопросъ о причинахъ образованія описанныхъ мною соединеній слѣдуетъ считать еще открытымъ [2]).

---

[1]) Упомяну при этомъ, что при дѣйствіи фенилгидразина на трифенилбромметанъ въ отсутствіи слѣдовъ влаги, въ эфирномъ растворѣ, я ни при отгонкѣ, ни при испареніи эфирнаго раствора не могъ получить описанныхъ Гомбергомъ прекрасныхъ кристалловъ трифенилметилгидразобензола $(C_6H_5)_3CNHNHC_6H_5$, но при этомъ всегда получалась густая масса, при стояніи на воздухѣ постепенно превращающаяся въ кристаллы трифенилметилазобензола (Гомбергъ). Однако предположенію, что вещество Гомберга было тождественно съ моимъ, противорѣчитъ то обстоятельство, что при дѣйствіи амилнитрита въ тѣхъ же условіяхъ, при которыхъ у Гомберга получался трифенилметилазобензолъ, изъ моего вещества я получилъ лишь трифенилкарбинолъ. [Berl. Ber. 30. 2044, (*1897*)].

[2]) Исторію вопроса о кислотности трифенилкарбинола см. Herzig und Wenggraf. Monatsh. f. Chem. 22. 604 (*1901*). Baeyer. Berl. Ber. 35. 3015 (*1902*), а также Vorländer. Berl. Ber. 34. 1634 (*1901*).

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

5-го декабря 1902 г.

Предсѣдательствуетъ Н. Н. Бекетовъ, предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель читаетъ слѣдующій докладъ ревизіонной коммиссіи:

«При ревизіи, произведенной 5 декабря 1902 г., оказалось:

А. По дѣламъ Отдѣленія

Приходъ	4669	руб.	72 коп.
Расходъ	4314	»	86 »
Остатокъ на 1903 г. . .	354	»	86 »

Изъ этого остатка предстоитъ доплатить библіотекарю 75 руб. и помощнику редактора 150 руб., всего 225 руб. Кромѣ того, не доплачено помощнику дѣлопроизводителя 110 руб., изъ коихъ 36 руб. 26 к. покрываются остаткомъ отъ $^0/_0$ на капиталъ Шишкова, а недостающіе 73 руб. 74 коп. ревизіонная коммиссія полагала бы возможнымъ принять на счетъ Отдѣленія. Такимъ образомъ предстоитъ платежей 298 руб. 74 коп. — при остаткѣ наличностью 354 руб. 86 коп., — слѣдовательно 1902 годъ заканчивается съ остаткомъ въ 56 руб. 12 коп. Остатокъ могъ образоваться благодаря субсидіи изъ спеціальныхъ суммъ Университета, которому ревизіонная коммиссія предлагаетъ Отдѣленію выразить благодарность.

Коммиссія съ сожалѣніемъ констатируетъ, что членскіе взносы не поступили отъ 133 человѣкъ, что отвѣчаетъ суммѣ отъ 1000 до 1200 руб.

Въ заключеніе ревизіонная коммиссія считаетъ долгомъ указать на образцовое веденіе отчетности казначеемъ А. А. Волковымъ и, выражая сожалѣніе по поводу оставленія имъ должности послѣ многолѣтней дѣятельности на пользу Отдѣленія химіи, предлагаетъ Отдѣленію выразить А. А. Волкову благодарность».

Члены ревизіонной комиссіи *С. Колотовъ*, *П. Мальчевскій* *В. Тизенгольтъ*.

Дѣлопроизводитель читаетъ отчетъ о дѣятельности Отдѣленія химіи за 1902 годъ [1]).

Дѣлопроизводитель читаетъ слѣдующіе протоколы:

«Засѣданіе коммиссіи по предложенію кандидатовъ на малую премію имени А. М. Бутлерова 22 ноября 1902 года.

Коммиссія предлагаетъ кандидатами на малую премію имени А. М. Бутлерова: Д. Добросердова, Н. Курсанова, В. Курбатова, В. Плотникова и М. Центнершвера, работы которыхъ напечатаны за время съ декабря 1900 г. по декабрь 1902 года».

Подписали: *Ф. Бейльштейнъ*, *Д. Коноваловъ*, *Н. Меншуткинъ*, *Ал. Фаворскій*, *В. Тищенко*.

«Засѣданіе коммиссіи по предложенію кандидатовъ на премію имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенскаго 22 ноября 1902 года.

Коммиссія предлагаетъ кандидатами на премію имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенскаго: А. Альбицкаго, А. Байкова, В. Кистяковскаго и А. Чичибабина, работы которыхъ напечатаны въ теченіе 4-хъ предыдущихъ лѣтъ, т. е. двухъ сроковъ, предшествующихъ присужденію преміи».

Подписали *Ф. Бейльштейнъ*, *Н. Меншуткинъ*, *Д. Коноваловъ*, *Ал. Фаворскій*, *А. Яковкинъ*.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что въ Отдѣленіе химіи поступило отъ ректора Юрьевскаго Университета приглашеніе принять участіе въ празднованіи столѣтія Юрьевскаго Университета, имѣющемъ быть $\frac{12}{25}$ декабря 1902 года.

По предложенію Совѣта, Отдѣленіе постановило послать привѣтственную телеграмму.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что отъ Совѣта Политехническаго Общества при Императорскомъ Московскомъ Техническомъ училищѣ поступило приглашеніе принять участіе въ празднованіи двадцатипятилѣтія дѣятельности означеннаго общества, имѣющемъ быть 15 декабря сего года.

По предложенію Совѣта, Отдѣленіе постановило просить члена Совѣта Вл. В. Марковникова привѣтствовать Московское Политехническое Общество отъ имени Отд. химіи.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что въ правилахъ Отдѣленія химіи не указанъ срокъ полномочій членовъ Отдѣленія, выбираемыхъ

---

[1]) Отчетъ этотъ будетъ помѣщенъ въ № 1 Ж. Р. Х. О. за 1903 годъ.

въ общій Совѣтъ (§ 10 устава). По предложенію Совѣта, Отдѣленіе постановило дополнить § 5 правилъ Отд. Химіи (§ 10 устава) примѣчаніемъ: «члены Общаго Совѣта отъ Отдѣленія химіи избираются на два года». Произведены выборы должностныхъ лицъ по Отдѣленію химіи на 1903 годъ.

Избранными оказались:

предсѣдатель—Н. Н. Бекетовъ.
члены Совѣта:
а) городскіе И. Ф. Шредеръ и А. А. Яковкинъ.
б) иногородніе П. Г. Меликовъ.
казначей Е. В. Биронъ.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены общества по Отдѣленію химіи Елена Орестовна Габель, Григорій Юльевичъ Жуковскій, Марія Павловна Корсакова и Вѣра Дмитріевна Энденъ, предложенные въ засѣданіи 3-го октября 1902 года.

За ноябрь мѣсяцъ въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Байковъ, А. Изслѣдованіе сплавовъ мѣди и сюрьмы и явленій закалки, въ нихъ наблюдаемыхъ. С.-Петербургъ 1902 г.

Гинзбергъ, А. Очеркъ развитія научной фармаціи въ Россіи за 200-лѣтній періодъ. С.-Петербургъ 1902 г.

Гинзбергъ, А. О постановкѣ преподаванія общей и прикладной химіи въ нашихъ медицинскихъ школахъ. С.-Петербургъ 1902 г.

Гинзбергъ, А. Къ вопросу объ однообразіи систематики (съ дидактической точки зрѣнія) отдѣловъ фармаціи въ современныхъ медицинскихъ и фармацевтическихъ школахъ. С.-Петербургъ 1902 г.

Коноваловъ, М., Андржейковичъ, Миллеръ и Фотіевъ. Синтезъ третичныхъ спиртовъ съ помощью магнійорганическихъ соединеній. Кіевъ 1901 г.

Красускій, К. Изслѣдованіе изомерныхъ превращеній, совершающихся при участіи органическихъ окисей. С.-Петербургъ 1902 г.

Отчетъ о 7 присужденіи Академіею Наукъ премій митрополита Макарія. С.-Петербургъ 1902 г.

Реформатскій, А. Неорганическая химія (начальный курсъ). Москва 1902 г.

Садтлеръ, С. Руководство къ технической органической химіи. Переводъ со 2-го изданія А. Лидова. 1. 2. 3. 4. 5. 6. С.-Петербургъ. 1900—1902 г.

Черникъ, Г. Нѣсколько словъ касательно состава двухъ рѣдкихъ минераловъ, найденныхъ вмѣстѣ въ Батумской области. Ивангородъ. 1902 г.

Brooks Alfred, Richardson George, Collier Arthur and Walter C. Mendenhall. Reconnaissances in the Cape-Nome and Norton Bay Regions, Alaska in 1900. Washington. 1901.

Schrader Frank Charles and Arthur Coc Spencer. The geology and mineral Resources of a portion of the Copper River District, Alaska. Washington. 1901.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) А. В. Сапожниковъ дѣлаетъ сообщеніе—«объ упругости паровъ азотной кислоты въ смѣсяхъ съ сѣрной кислотой». — Изслѣдованіе предпринято съ цѣлью выясненія роли сѣрной кислоты въ реакціи нитраціи посредствомъ смѣсей азотной и сѣрной кислотъ. Для опытовъ была взята химически чистая азотная кислота отъ Кальбаума, для которой найдено:

Удѣльный вѣсъ $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	1,5144
Содержаніе N_2O_4	0,88%
Чистаго моногидр. HNO_3 . . .	98,95%

Сѣрная кислота, химически чистая, имѣла удѣльный вѣсъ $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ — 1,8410, что соотвѣтствуетъ содержанію чистаго моногидрата въ 97%. Смѣси готовились отвѣшиваніемъ, съ точностью до 0,01 гр., при чемъ замѣчено, что до 25%—30% примѣси сѣрной кислоты растворы сохраняютъ замѣтную на глазъ желтую окраску.

Опредѣленіе упругости паровъ велось динамическимъ методомъ, по вѣсу азотной кислоты, уносимой изъ раствора опредѣленнымъ объемомъ воздуха; пары азотной кислоты поглощались 20%-нымъ растворомъ ѣдкаго кали, и затѣмъ количество ея опредѣлялось по способу Шульце-Тимана.

Вычисленіе упругости паровъ велось по формулѣ Дойера:

$$X = \frac{B - h}{1 + \frac{V \cdot B \cdot \Delta}{(1 + \alpha t) g . 760}}$$

гдѣ B—барометръ въ мм., h—упругость водяного пара, V—объемъ прошедшаго воздуха, Δ—плотность паровъ HNO_3, g—вѣсъ унесенной HNO_3, t—темп. аспиратора.

Результаты опытовъ таковы:

	% по вѣсу: Азот. к.	Сѣрн. к.	Упруг. пар. HNO_3 при 25° въ мм.
1.	100%	—	46,20
2.	97,23	2,77	41,24
3.	90,05	9,95	40,80
4.	81,21	18,79	40,80
5.	70,06	29,94	39,10
6.	60,24	39,76	34,38
7.	50,28	49,72	30,30
8.	40,10	59,90	25,30
9.	30,20	69,80	19,37
10.	20,23	79,77	9,40
11.	10,47	89,53	3,21

Относительное пониженіе упругости паровъ слѣдуетъ довольно близко закону Рауля $\left(\frac{1}{1+n}\right)$; отношеніе концентраціи HNO_3 на литръ раствора къ упругости паровъ ея колеблется въ узкихъ границахъ и показываетъ, что растворы слѣдуютъ довольно близко закону Генри. По этимъ даннымъ нѣтъ основанія ожидать какого нибудь химическаго взаимодѣйствія между азотной и сѣрной кислотой.

Дальнѣйшее изслѣдованіе будетъ распространено на тройныя смѣси изъ азотной и сѣрной кислотъ съ водой. Въ этомъ направленіи сдѣланъ предварительный опытъ опредѣленія упругости паровъ азотной кислоты уд. в. 1,48 (съ содержаніемъ 86% HNO_3 и 14% воды) и смѣси ея съ равнымъ по вѣсу количествомъ сѣрной кислоты (43,88% HNO_3 + 49,57% H_2SO_4 + 6,55% воды), при чемъ найдено:

Азотная кислота уд. в. 1,48—упр. пар. при 25°C 16,78—18,07—17,03 мм.
Смѣсь ея съ азотной кислотой—упр. пар. 28,0—31,1 мм.

Этотъ опытъ заставляетъ склоняться въ пользу наиболѣе принятаго взгляда, по которому роль сѣрной кислоты въ нитрующей смѣси состоитъ въ освобожденіи азотной кислоты отъ находящейся и образующейся при нитраціи въ смѣси воды.

Попутно съ этимъ изслѣдованіемъ, такимъ же способомъ, была опредѣлена упругость паровъ чистой азотной кислоты уд. в. 1,5144 для разныхъ температуръ и найдено:

Температура	0°	10°	17°,5	25°.
Упр. пар.	12,7 мм.	22,1 мм.	37,2 мм.	46,2 мм.

По поводу этого сообщенія Н. Н. Бекетовъ дѣлаетъ замѣчаніе, что возможно предположить при избыткѣ сѣрной кислоты образованіе азотнаго ангидрида по аналогіи образованія его при дѣйствіи фосфорнаго ангидрида на азотную кислоту.

Въ такомъ случаѣ присутствіе ангидрида отразилось бы на увеличеніи упругости пара.

А. И. Горбовъ находитъ, что авторъ неправильно называетъ изслѣдованную имъ систему системой изъ двухъ тѣлъ; несомнѣнно она представляетъ систему изъ трехъ тѣлъ: азотнаго ангидрида, сѣрнаго ангидрида и воды.

А. А. Яковкинъ замѣтилъ, что сложный характеръ діаграммы летучести азотной кислоты свидѣтельствуетъ въ пользу того взгляда, что здѣсь имѣется не простой растворъ азотной и сѣрной кислотъ, а нѣкоторая сложная система равновѣсія.

По поводу замѣчанія А. А. Яковкина А. В. Сапожниковъ возражаетъ: для растворовъ, богатыхъ азотной кислотой (отъ 100% до 75% HNO_3), діаграмма упругости паровъ азотной кислоты дѣйствительно имѣетъ сложный характеръ, и требуются еще спеціальные опыты съ цѣлью выясненія—зависитъ ли это отъ химическаго взаимодѣйствія смѣшанныхъ кислотъ или отъ большой концентраціи растворовъ, не позволяющей примѣнять къ нимъ законъ Генри. Нужно, однако, при этомъ имѣть въ виду, что первый рѣзкій скачокъ въ величинѣ упругости паровъ зависитъ несомнѣнно отъ того, что малѣйшая примѣсь сѣрной кислоты связываетъ находящуюся въ азотной кислотѣ двуокись азота въ видѣ нитрозилсѣрной кислоты и тѣмъ замѣтно понижаетъ общую упругость паровъ.

Для болѣе же слабыхъ растворовъ, какъ это можно видѣть изъ отношенія объемной концентраціи азотной кислоты къ упругости паровъ, законъ Генри измѣняется съ достаточной степенью приближенія и только два послѣднихъ числа требуютъ опытной повѣрки.

2) А. В. Сапожниковъ сообщаетъ:—«о частичномъ вѣсѣ нитрокрахмала». Опыты производились съ двумя образцами нитрокрахмала, приготовленными изъ пшеничнаго чистаго крахмала нитраціей его смѣсью азотной кислоты, уд. в. 1,51, и сѣрной кислоты 1,841; послѣ обработки нитропродуктовъ горячимъ виннымъ спиртомъ содержаніе азота въ обоихъ случаяхъ было совершенно одинаковое—13,44% и 13,43%.

Для опредѣленія частичнаго вѣса примѣнялся приборъ Бекмана, по методу кипѣнія растворовъ; растворитель—ацетонъ. Повышеніе температуры кипѣнія измѣнялось въ предѣлахъ отъ 0°,04 до 0°,056. Для частичнаго вѣса получены слѣдующія величины:

1-й образецъ нитрокрахмала	— 1824 и 1842
2-й „ »	— 1884 и 1829

*

Среднее ариѳметическое изъ этихъ опредѣленій 1845 довольно близко подходитъ къ формулѣ

$$C_{36}H_{43}(NO_3)_{17}O_{13} = 1782$$

съ содержаніемъ азота 13,35°/₀. Разность въ частичныхъ вѣсахъ составляетъ 3,5°/₀.

При этихъ опытахъ замѣчено, что при болѣе или менѣе продолжительномъ кипяченіи растворовъ нитрокрахмала въ ацетонѣ происходитъ разложеніе нитрокрахмала, что значительно затрудняетъ опыты.

По поводу этого сообщенія А. А. Яковкинъ замѣтилъ, что пониженіе температуры кипѣнія ацетоноваго раствора, наблюденное докладчикомъ при продожительномъ нагрѣваніи, едва-ли зависитъ отъ какихъ либо эндотермическихъ процессовъ, а скорѣе отъ образованія или летучихъ продуктовъ (повышающихъ упругость паровъ), или же продуктовъ, уплотненія нитрокрахмала.

А. В. Сапожниковъ отвѣчаетъ: противъ перваго предположенія я не возражаю, тѣмъ болѣе, что, спустя нѣкоторое время, пониженіе температуры останавливается, и замѣчается даже обратно нѣкоторый подъемъ ея, хотя и не удается достигнуть температуры кипѣнія чистаго ацетона. Допустить же уплотненіе нитрокрахмала въ такой степени, чтобы темп. кипѣнія сдѣлалась на 0°,5 ниже темп. кип. самого ацетона едва ли возможно.

3) Н. Д. Зелинскій сообщаетъ:—«о превращеніи углеводородовъ природной нефти въ жирныя кислоты и жиры». Предшествовавшія изслѣдованія автора выяснили, какъ извѣстно, что циклическіе углеводороды нефти не представляютъ неподвижныхъ химическихъ системъ, что аналогія между ними и параффинами, хотя и существуетъ, но не столь велика, какъ думали раньше. Если циклическіе углеводороды нефти обладаютъ способностью, какъ это доказано авторомъ, вступать въ реакцію кетонизированія подъ вліяніемъ галоидныхъ солей алюминія и галоидангидридовъ кислотъ, то такое отношеніе циклическихъ углеводородовъ сильно сближаетъ ихъ съ ароматическими углеводородами: они ближе примыкаютъ къ послѣднимъ по своей химической природѣ.

Авторомъ показано было, что получаемые вышеприведенной реакціей нафтеновые кетоны возможно въ извѣстныхъ условіяхъ окислить, причемъ конечнымъ продуктомъ окисленія являются циклическія кислоты различнаго строенія общей формулы: $C_nH_{2n-2}O_2$. Такимъ образомъ данъ былъ рядъ реакцій, ведущихъ отъ естественныхъ углеводородовъ къ предѣльнымъ кислотамъ циклическаго характера.

Изъ работъ автора также извѣстно, что бромо и іодозамѣщенныя производныя синтетическихъ циклическихъ углеводородовъ послѣдовательно вступаютъ въ реакцію съ магніемъ, эфиромъ и угольнымъ ангидридомъ. Образующіеся при этомъ сложные комплексы общей формулы $C_n H_{2n-1}$ — COO . Mg Br(I) + эфиръ, по разложеніи водными растворами минеральныхъ кислотъ даютъ соотвѣтствующія органическія кислоты. Такимъ образомъ и въ данномъ случаѣ видно, что открытая Гриньяромъ способность галоидныхъ алкиловъ (R—I, R—Br) реагировать съ магніемъ въ присутствіи эфира является чрезвычайно важнымъ наблюденіемъ, такъ какъ химическая подвижность магнійорганическихъ соединеній обѣщаетъ при дальнѣйшемъ изученіи этихъ соединеній дать много новаго и интереснаго.

Занимаясь уже два года изученіемъ магнійорганическихъ соединеній, я пришелъ къ результату, который не лишенъ, думаю, научнаго, а также, быть можетъ, и практическаго интереса. Я доказалъ, что рядомъ простыхъ и несложныхъ реакцій возможно перейти отъ нефтяныхъ углеводородовъ къ одноосновнымъ кислотамъ формулы R—COOH, гдѣ подъ R разумѣется тотъ или иной, параффиновый или циклическій, остатокъ, входящій въ составъ даннаго нефтяного углеводорода.

Реакціи эти слѣдующія: та или другая фракція нефти подвергается въ соотвѣтственныхъ условіяхъ охлоренію; хлориды вводятся послѣдовательно въ реакцію съ магніемъ и угольной кислотой въ эфирной средѣ; получающіяся при этомъ комплексныя формулы магнійорганическихъ соединеній по разложеніи водой и сѣрной кислотой даютъ органическія кислоты въ весьма хорошихъ выходахъ, свыше 60% теоретическихъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ.

Пока мной изслѣдована въ этомъ отношеніи русская нефть кипящая отъ 25° до 150°.

При охлореніи газолина 25°—45° получены хлориды, которые, войдя въ реакцію съ магніемъ и угольнымъ ангидридомъ, дали мнѣ въ хорошихъ выходахъ кислоты формулы $C_6H_{12}O_2$ съ темп. кип. 94,5° —95° и 98° — 99° и формулы $C_7H_{14}O_2$ съ темп. кип. 104°—106° (12—13 мм.), или 207°—209° при обыкновенномъ давленіи. Первыя двѣ кислоты изомерны съ капроновой, вторая—съ нормальной гептиловой кислотой.

Изъ фракціи нефти 72°—74° получена этимъ же путемъ кислота состава $C_7H_{12}O_2$ съ темп. кип. 115°—119° (давл. 12—13 мм.), представляющая смѣсь метилпентаметиленкарбоновой и гексаметиленкарбоновой (гексагидробензойной) кислотъ.

Изъ фракціи нефти 80°—85° получена кислота состава $C_7H_{12}O_2$ съ темп. кип. 121°—122° (давл. 14 мм.), въ хорошихъ выходахъ, оказавшаяся гексагидробензойной кислотой, что доказано ея дериватами: эфиры, соли; амидъ ея плавится 183°—184°.

Изъ нефтяной фракціи 100°—105° получена кислота $C_8H_{14}O_2$ съ темп. кип. 131°—132° (давл. 14 мм.).

Изъ нефтяной фракціи 115°—120° получена смѣсь двухъ кислотъ, перешедшая при перегонкѣ отъ 128° до 132° (давл. 12 мм.), изъ которыхъ одна $C_9H_{18}O_2$ изомерна съ пеларгоновой кислотой, а другая циклическаго характера формулы $C_9H_{16}O_2$.

Насколько хороши выходы, укажу, напримѣръ, что 47 гр. хлорида, полученнаго охлореніемъ фракціи нефти 115°—120°, дали мнѣ 30 гр. чистой перегнанной органической кислоты.

Изъ фракціи нефти 133°—145° получена кислота состава $C_{10}H_{18}O_2$ съ темп. кип. 140°—141° (давл. 12—13 мм.); это—декановая кислота циклическаго характера.

Естественно было сдѣлать далѣе попытку комбинированія получаемыхъ мною кислотъ съ глицериномъ. Циклическая октановая кислота, напримѣръ, будучи нагрѣта до 250° съ глицериномъ, дала мнѣ *диоктинъ*, а этотъ послѣдній дѣйствіемъ избытка октановой кислоты при 270° легко превращается въ *тріоктинъ*, глицеридъ состава:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - C_7H_{13} \\ | \\ CH - O - CO - C_7H_{13} \\ | \\ CH_2 - O - CO - C_7H_{13} \end{array}$$

имѣющій по внѣшнему виду, запаху, способности эмульсировать и по химическимъ реакціямъ вполнѣ характеръ жира.

Мнѣ думается, что разрабатываемый мною методъ добыванія органическихъ кислотъ изъ различныхъ фракцій нефти можетъ открыть широкую будущность въ развитіи новыхъ химическихъ соединеній, производныхъ гексаметилена, изъ которыхъ многія обѣщаютъ дать цѣлый рядъ интересныхъ и весьма важныхъ тѣлъ какъ въ теоретическомъ, такъ и въ практическомъ отношеніи: алдегиды, спирты, кислоты, сложные эфиры, жиры. Кислоты могутъ быть утилизированы для полученія мыла.

Такимъ образомъ, осуществляется возможность доступный и дешевый продуктъ, какимъ является нефть, превратить въ химическія цѣнности, имѣющія въ жизни весьма важное значеніе. Недѣятельные углеводороды перестаютъ быть тѣмъ неподвижнымъ въ

химическомъ смыслѣ матеріаломъ, который былъ пригоденъ только для сообщенія энергіи мертвымъ механизмамъ; нефть, превращенная въ жиры, надо надѣяться, дастъ матеріалъ, который можетъ оказаться пригоднымъ для поддержанія жизненной энергіи человѣка.

Дальнѣйшія изслѣдованія въ изложенномъ здѣсь направленіи производятся въ лабораторіи автора совмѣстно съ его учениками.

По поводу сообщенія Н. Д. Зелинскаго Ж. Іоцичъ дѣлаетъ слѣдующее замѣчаніе. При дѣйствіи магнія на *п*-дибромбензолъ имъ получено магнійорганическое соединеніе, которое очень легко реагируетъ съ угольнымъ ангидридомъ и даетъ около 70% *п*-бромбензойной кислоты. Это указываетъ, что въ дибромбензолѣ главнымъ образомъ вступаетъ въ реакцію только одинъ атомъ брома. На основаніи этого факта, Іоцичъ обращаетъ вниманіе на то, что и при дѣйствіи магнія на охлоренные нефтяные погоны, содержащіе кромѣ моно- еще и поли-хлоро-производныя, при этой реакціи должны получаться и галоидопроизводныя, а можетъ быть и часть непредѣльныхъ и двуосновныхъ кислотъ. А посему жирныя кислоты, синтезированныя Н. Д. по способу Гриньяра, едва ли являются вполнѣ химически чистыми веществами.

Полученное Іоцичемъ магнійорганическое соединеніе изъ дибромбензола прекрасно реагируетъ съ алдегидами, кетонами и эфирами кислотъ, образуя съ хорошимъ выходомъ (около 60%) соотвѣтствующіе спирты. Такъ 1) изъ хлораля полученъ спиртъ: $C_6H_4Br—CHOH—CCl_3$ съ т. к. 188° при 15 мм. и т. пл. 44°; уксусный эфиръ его плавится при 142°; 2) изъ уксуснаго альдегида—бромоспиртъ $C_6H_4Br—CHOHCH_3$ съ т. к. 128°—130° при 13 мм. и 3) изъ ацетона — спиртъ $C_6H_4Br—COH(CH_3)_2$ съ т. к. 135°—137° при 15 мм.

4) И. Ф. Шредеръ демонстрируетъ два прибора: *а)* термоскопъ (видоизмѣненіе прибора Лёзера). *б)* Приборъ для демонстраціи диссоціаціи въ однородной средѣ (въ данномъ случаѣ для азотноватаго ангидрида).

5) З. А. Погоржельскій сообщаетъ:—«О полученіи октильнаго двутретичнаго γ-гликола $(CH_3)_2COH—(CH_2)_2—COH(CH_3)_2$ изъ соотвѣтственнаго ему дибромида и о механизмѣ образованія октильной двутретичной γ-окиси изъ того же бромюра».

Твердый бромюръ (т. плав. 68°,5—69°) при продолжительномъ дѣйствіи на него воды, въ присутствіи поташа, въ запаянной трубкѣ, при обыкновенной температурѣ растворяется съ образованіемъ соотвѣтственнаго ему γ-гликола съ температурой плавленія 88°,5—89°.

Въ виду этого, во-первыхъ, а во-вторыхъ, въ виду того, что этотъ гликолъ, при дѣйствiи на него воднаго раствора поташа, и при обыкновенной температурѣ, и при нагрѣванiи на водяной банѣ въ теченiе 7 часовъ не измѣняется; въ-третьихъ, въ виду того, что при дѣйствiи воднаго раствора поташа на упомянутый выше бромюръ, при нагрѣванiи на водяной банѣ, соотвѣтственный гликолъ не получается [1]), а получается соотвѣтственная γ-окись, и, въ-четвертыхъ, въ виду того, что неполный бромгидринъ $(CH_3)_2CBr(CH_2)_2COH(CH_3)_2$, при нагрѣванiи около температуры его плавленiя (78°), разлагается съ образованiемъ окиси $(CH_3)_2\overbrace{C-(CH_2)_2C}^{O}(CH_3)_2$,—механизмъ образованiя послѣдней изъ соотвѣтственнаго дибромида, при дѣйствiи на него воды въ присутствiи поташа, слѣдуетъ разсматривать не какъ результатъ дегидратацiи первоначально образующагося промежуточнаго вещества—гликола, который, разъ образовавшись, долженъ остаться при этихъ условiяхъ безъ измѣненiя, а какъ результатъ разложенiя образующагося при этомъ неполнаго бромгидрина, аналогично тому, что мы имѣемъ при образованiи α-окисей изъ соотвѣтственныхъ галоидгидриновъ. Образованiе окиси идетъ согласно уравненiю:

$$\begin{array}{c}CH_3\ CH_3\\ \diagdown\ \diagup\\ CBr\\ |\\ (CH_2)_2\\ |\\ CBr\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_3\ CH_3\end{array} + H_2O = \begin{array}{c}CH_3\ CH_3\\ \diagdown\ \diagup\\ COH\\ |\\ (CH_2)_2\\ |\\ CBr\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_3\ CH_3\end{array} + BrH\ ; \quad \begin{array}{c}CH_3\ CH_3\\ \diagdown\ \diagup\\ COH\\ |\\ (CH_2)_2\\ |\\ CBr\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_3\ CH_3\end{array} = \begin{array}{c}CH_3\ CH_3\\ \diagdown\ \diagup\\ C\diagdown\\ |\quad\ \ \diagdown\\ (CH_2)_2\ \ O\\ |\quad\ \ \diagup\\ C\diagup\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_3CH_3\end{array} + BrH$$

При сопоставленiи данныхъ вышеприведенныхъ опытовъ обращаетъ на себя вниманiе то интересное обстоятельство, что атомы брома даннаго бромюра, несмотря на симметричную структуру его частицы, являются, такъ сказать, неравноцѣнными при взаимодѣйствiи между бромюромъ и водой: сначала омыляется одинъ атомъ брома, а затѣмъ уже другой.

По поводу доклада З. А. Погоржельскаго Н. Д. Зелинскiй замѣтилъ, что у него въ лабораторiи С. С. Наметкинъ занимался дегидратацiей названнаго гликола щавелевой кислотой. При этомъ также

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 977.

получена была окись, которую слѣдуетъ считать тетраметилтетрагидрофурфураномъ.

6) З. А. Погоржельскій сообщаетъ:—«объ отношеніи галоидоводородныхъ кислотъ къ изобутилену».

Галоидоводородныя кислоты (хлористый [1]), бромистый и іодистый водородъ) присоединялись къ изобутилену и газообразныя, и растворенныя въ уксусной кислотѣ (кристаллической отъ Кальбаума).

Галоидопродукты, полученные при дѣйствіи газообразныхъ галоидоводородныхъ кислотъ на изобутиленъ, растворяются нацѣло въ водѣ при обыкновенной температурѣ съ образованіемъ триметилкарбинола съ установленными для него температурами кипѣнія и плавленія, такъ что при этихъ условіяхъ присоединеніе галоидоводородовъ къ изобутилену идетъ согласно съ правиломъ В. В. Марковникова относительно порядка присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ этиленовымъ углеводородамъ, т. е. реакція идетъ съ образованіемъ исключительно третичныхъ галоидгидриновъ.

Что касается результатовъ, полученныхъ при подобныхъ опытахъ въ присутствіи уксусной кислоты, какъ растворителя, то въ виду того, что они не согласны съ данными, добытыми В. Н. Ипатьевымъ [2]), считаю не лишнимъ нѣсколько подробнѣе остановиться на производствѣ самыхъ опытовъ.

Опыты въ присутствіи уксусной кислоты велись такимъ образомъ, что послѣдняя насыщалась сухими галоидоводородными кислотами, получавшимися обыкновенными способами; затѣмъ въ склянки Дрекселя съ приготовленными такимъ образомъ уксуснокислыми растворами кислотъ пропускался изобутиленъ до прекращенія поглощенія послѣдняго; во избѣжаніе разогрѣванія реакціонныя склянки охлаждались водою со льдомъ. По окончаніи реакціи уксусная кислота отмывалась значительнымъ количествомъ воды, при чемъ выдѣлялись слои галоидгидриновъ (хлоропродуктъ на поверхности воды, а бромопродуктъ и іодопродуктъ подъ водою). Полученныя количества каждаго галоидопродукта были раздѣлены на двѣ части, изъ которыхъ одна прямо подвергалась дѣйствію воды безъ всякой предварительной очистки, а другая послѣ нѣсколькихъ (4-хъ) перегонокъ хлоро- и бромопродуктовъ съ дефлегматоромъ и іодопродукта безъ таковаго.

---

[1]) Объ отношеніи хлористаго водорода къ изобутилену сообщено мною въ октябрьскомъ засѣданіи Р. Ф. Х. О. Отд. Х. *1902* г.

[2]) Протоколъ апрѣльскаго засѣданія Р. Ф. Х. О. Отд. Х. *1902* г.

Опыты съ неперегнанными галоидопродуктами. Производились они такимъ образомъ, что нѣкоторыя количества галоидо-продуктовъ запаивались въ трубки съ 6 объемами воды, трубки эти подвергались взбалтыванію при обыкновенной температурѣ. Очень скоро становится замѣтнымъ уменьшеніе объемовъ взятыхъ веществъ, и, когда раствореніе доходитъ до нѣкотораго момента (когда въ трубкѣ съ бромюромъ остается нерастворенннаго вещества приблизительно около $^1/_6$, а въ трубкѣ съ іодюромъ около $^1/_7$ первоначальнаго объема), бромопродуктъ и іодопродуктъ всплываютъ въ видѣ слоя на поверхность воднаго раствора; отъ прибавленія воды слои эти, а также и слой въ трубкѣ съ хлоропродуктомъ, уменьшаются и становятся настолько незначительными, что является затруднительнымъ болѣе близкое ихъ изслѣдованіе, такъ, напр.:

Изъ 32,7 гр. хлоропродукта не растворилось 1,8 гр., которые при перегонкѣ раздѣлились такъ:

I — 71° — 81° . . . 0,6 гр.
II — 81° — 90° . . . 0,7 »

Эти фракціи, равно какъ и остатокъ отъ перегонки, обладаютъ эфирнымъ запахомъ.

Изъ 47 гр. бромопродукта не растворилось 1,7 гр., которые при перегонкѣ раздѣлились такъ:

I — 122° — 134° . . . 1,2 гр.
II — 134° — 144° . . . 0,4 »

Изъ 59,5 гр. іодопродукта не растворилось такое количество, что съ трудомъ удалось опредѣлить его температуру кипѣнія (94°—112°) по способу Сиволобова [1]).

Опыты съ галоидопродуктами, подвергнутыми предварительной перегонкѣ.

Послѣ четырехъ перегонокъ съ дефлегматоромъ высушенныхъ хлористымъ кальціемъ хлоро- и бромо-продуктовъ и одной перегонки безъ дефлегматора также высушеннаго іодопродукта получилось слѣдующее:

Хлоропродуктъ при давленіи = 771,5 мм.

1	фракція	31°—53°.	29 гр.
2	»	70°—86°.	3,2 гр.
3	»	86°—97°.	1,0 гр.

---

[1]) Сиволобовъ, Ж. Р. Х. О. 18, 286.

Бромопродуктъ при давленіи = 765,5 мм.

1 фракція 70°—74°. . . . . 74,6 гр.
2 » 74°—98°. . . . . 4,5 гр.

Іодопродуктъ при давленіи = 773,5 мм.

1 фракція 98°—99°,5 . . . . . 61,5 гр.

остатокъ, сильно побурѣвшая жидкость—1 гр.

Фракціи 2 и 3 хлоропродукта въ количествѣ 4,2 гр. и вторая фракція бромопродукта—4,5 гр. были подвергнуты дѣйствію воды въ запаянныхъ трубкахъ при нагрѣваніи на водяной банѣ около 4-хъ часовъ. При вскрытіи трубокъ наблюдается давленіе, выдѣляющійся газъ горитъ сильно коптящимъ пламенемъ. Въ трубкѣ, въ которой находился хлоропродуктъ, нерастворившагося вещества оказалось 0,5 грам., которые перегнались около 80°—92°. Въ трубкѣ, въ которой находился бромопродуктъ, нерастворившагося вещества оказалось настолько мало, что не только не удалось взвѣсить его но даже не удалось опредѣлить его температуры кипѣнія по способу Сиволобова. Что касается іодопродукта, то въ виду результата, полученнаго при перегонкѣ его, я счелъ излишнимъ подвергать его вторичному опыту дѣйствія на него воды. При всѣхъ опытахъ водные растворы не обладаютъ чистымъ запахомъ триметилкарбинола; въ нихъ чувствуется эфирный запахъ, который при отсаливаніи поташомъ все слабѣетъ и затѣмъ вовсе исчезаетъ, а выдѣляющіеся слои оказываются чистымъ триметилкарбиноломъ.

Замѣчу еще, что всѣ нерастворившіеся остатки, при изслѣдованіи ихъ на галоидъ по способу Бейльштейна, оказываются содержащими галоидъ и такъ же, какъ и водные растворы до отсаливанія ихъ поташомъ, обладаютъ съ неодинаковой ясностью выраженнымъ запахомъ эфира, присутствіе котораго въ столь незначительныхъ количествахъ не является невѣроятнымъ. Что представляютъ собою эти нерастворяющіеся остатки, выяснить можетъ только опытъ, поставленный въ большихъ размѣрахъ.

Сопоставляя данныя, полученныя при опытахъ присоединенія газообразныхъ галоидоводородныхъ кислотъ къ изобутилену съ одной стороны съ данными, полученными при опытахъ присоединенія къ изобутилену галоидоводородныхъ кислотъ въ уксуснокисломъ растворѣ, мы должны прійти къ тому заключенію, что образованіе при послѣднихъ условіяхъ нерастворяющихся остатковъ должно быть приписано не какимъ-либо специфическимъ свойствамъ самихъ галоидоводородныхъ кислотъ—каждой изъ нихъ въ отдѣль-

ности—что усматривается въ данныхъ, добытыхъ В. Н. Ипатьевымъ, а исключительно присутствію уксусной кислоты, очевидно являющейся здѣсь не индифферентнымъ растворителемъ, каковымъ она, вѣроятно, является и при подобныхъ реакціяхъ съ самими галоидами.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

7) отъ имени Л. В. Писаржевскаго —«состояніе въ растворѣ солей нѣкоторыхъ надкислотъ». Результаты изслѣдованія сводятся къ слѣдующему:

а) Соединенія N_4UO_8 есть, вѣроятно, соль очень слабой кислоты $UO(OH)(O_2H)_3$ или $H_4(O_2)_3UO_2$, сильно гидролизованной въ растворѣ съ отщепленіемъ ѣдкаго натра и перекиси водорода, при чемъ получается сложный случай равновѣсія между неразложенной солью и ея продуктами разложенія.

б) Данныя электропроводности солей KVO_4 и $K_8V_5O_{26}+H_2O$ въ связи съ отношеніемъ въ этихъ соляхъ K : V даютъ право заключить, что первая есть соль одноосновной кислоты, а вторая — двойное соединеніе солей четырехосновной пиронадкислоты и одноосновной метанадкислоты.

в) При 25° $K_8V_5O_{26}$ почти не распадается въ растворѣ съ выдѣленіемъ перекиси водорода: KVO_4 распадается нѣсколько больше, но все же очень незначительно.

г) При 25° надборный натрій распадается въ растворѣ съ выдѣленіемъ 59,6% всей заключающейся въ немъ перекиси водорода, причемъ въ растворѣ находятся лишь незначительные слѣды $NaBO_3$ рядомъ съ ѣдкимъ натромъ, перекисью натрія, борнокислымъ натріемъ, борной кислотой и свободной перекисью водорода. Съ пониженіемъ температуры происходитъ образованіе все бо́льшаго и бо́льшаго количества $NaBO_3$, и при 0° въ растворѣ находится почти исключительно $NaBO_3$, и почти нѣтъ свободной перекиси водорода.

д) Скорость разложенія при катализѣ растворовъ KVO_4, $K_8V_5O_{26}$ и $NaBO_3$ находится въ зависимости отъ степени разложенія этихъ солей въ растворѣ съ выдѣленіемъ H_2O_2: чѣмъ больше степень разложенія, или, другими словами, чѣмъ больше концентрація свободной перекиси водорода въ растворѣ, тѣмъ больше и скорость.

8) отъ имени П. В. Казанецкаго —«дѣйствіе перекиси водорода на двууглекислыя соли». Дѣйствіе перекиси водорода на двууглекислыя соли сопровождается выдѣленіемъ углекислоты и образованіемъ соединеній, аналогичныхъ получаемымъ при дѣйствіи перекиси водорода на углекислыя соли. При дѣйствіи на послѣднія избытка реактива не происходитъ выдѣленія угольной кислоты.

Изслѣдованы двууглекислый калій и двууглекислый натрій. Если перекись водорода—кислота, непонятно, почему не происходитъ выдѣленія углекислоты изъ среднихъ солей.

9) отъ имени А. П. Лидова—«о полученіи закиси азота». Авторъ рекомендуетъ слѣдующій способъ полученія закиси азота. Въ тугоплавкую трубку 40—50 см. длиною и 2 см. діам. помѣщается смѣсь 60°/₀ прокаленнаго морского песка и 40°/₀ высушенной при 105° азотноаммонійной соли. На трубку надѣвается алюминіевый термостатъ (куб. формы, разм. 12 см.) съ термометромъ. Нагрѣваніе начинается съ запаяннаго конца. Температура—270°—285°; закись азота пропускаютъ черезъ растворъ желѣзнаго купороса или щелочной растворъ $Na_2S_2O_3$, и затѣмъ черезъ эмульсію изъ желѣзнаго купороса съ крѣпкой сѣрной кислотой. Трубка годится на нѣсколько опытовъ.

10) отъ имени И. В. Шиндельмейзера—«О сильновращающемъ лѣвомъ камфенѣ». Найденный нами въ маслѣ сибирской пихты *l*-камфенъ съ вращеніемъ $(\alpha)_D$—94°61′, т. п. 40° и кип. 159°—160° по всей вѣроятности тождественъ съ *l*-пиненомъ Н. Д. Зелинскаго.

Относительно сообщенія И. В. Шиндельмейзера Н. Д. Зелинскій замѣтилъ, что имъ совмѣстно съ Д. К. Александровымъ послѣдовательнымъ окисленіемъ, кромѣ жидкаго терпена съ большимъ лѣвымъ вращеніемъ, также выдѣленъ и кристаллическій углеводородъ, который оказался камфеномъ съ лѣвымъ вращеніемъ $[\alpha]_D$ около 90°.

11) отъ имени Л. Байдаковскаго и С. Н. Реформатскаго—«о дѣйствіи фенилгидразина на эфиръ муравьиной кислоты». Въ первой фазѣ этой реакціи происходитъ образованіе формилфенилгидразина, и получать его всего лучше именно непосредственнымъ взаимодѣйствіемъ названныхъ тѣлъ при нагрѣваніи въ теченіе 3 часовъ при 60°; выходы здѣсь лучше, чѣмъ при способахъ Бруннера, Бамбергера и Клайзена. Дальнѣйшее дѣйствіе фенилгидразина на формилфенилгидразинъ, по всей вѣроятности, состоитъ въ образованіи гидразона—тѣла неустойчиваго, разлагающагося вмѣстѣ съ формилфенилгидразиномъ на бензолъ, анилинъ, фенилкарбиламинъ, дифенилтетразолинъ, амміакъ, окись углерода и азотъ. Т. пл. формилфенилгидразина=145°.

12) отъ имен Л. Байдаковскаго и И. Слѣпака—«дѣйствіе фенилгидразина на бензойной, уксусный и изовалеріановый эфиры».

При нагрѣваніи эквивалентныхъ количествъ бензойнаго эфира и фенилгидразина на голомъ огнѣ получается кристаллическій про-

дуктъ, оказавшійся при изслѣдованіи бензоилфенилгидразиномъ. При нагрѣваніи той же смѣси въ запаянныхъ трубкахъ выдѣляются газы—амміакъ и азотъ, и получается кристаллическій продуктъ, пропитанный маслообразнымъ веществомъ. Кристаллы оказались смѣсью бензамида и бензанилида.

При нагрѣваніи на голомъ огнѣ смѣси эквивалентныхъ количествъ фенилгидразина какъ съ уксуснымъ эфиромъ, такъ и съ изовалеріановымъ, гидразида не образуется, и только при продолжительномъ нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ таковой получается и то въ незначительномъ количествѣ.

Такимъ образомъ, полученіе гидразидовъ кислотъ изъ соотвѣтствующихъ сложныхъ эфировъ и фенилгидразина можетъ быть рекомендовано только для формилфенилгидразина, при другихъ же эфирахъ гидразидъ, хотя и образуется, но выходы его слишкомъ малы.

13) Отъ имени В. Г. Шапошникова и студ. Сахновскаго—«объ анализѣ анилиноваго масла по объемному способу». Указывая на неудобства способа Рейнгардта для опредѣленія объемнымъ путемъ анилина и толуидина въ продажномъ анилиновомъ маслѣ, авторы предлагаютъ слѣдующія измѣненія въ ходѣ анализа. Титрованіе ведется продажною перекристаллизованною бромноватокаліевою солью, титръ устанавливается не по чистому анилину, какъ у Рейнгардта, а по іоду. Конецъ реакціи при титрованіи можно опредѣлять не по іодокрахмальной бумажкѣ, а по пожелтѣнію верхняго воднаго слоя. Содержаніе анилина и толуидина вычисляется по приведенной формулѣ.

14) Отъ имени С. А. Фокина — «опредѣленіе угольной кислоты въ карбонатахъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ алкалиметрами». Авторъ опредѣляетъ углекислоту въ приборѣ Рорбека, пользуясь избыткомъ фосфорной кислоты (1 : 1 по объему). Когда вся кислота сбѣжитъ въ нижній резервуаръ, пропускаютъ токъ сухого воздуха. Приборъ подогрѣвается на асбестовой пластинкѣ до растворенія кальціевой соли. Какъ показали предварительные опыты, даже при довольно сильномъ токѣ воздуха вѣсъ прибора остается неизмѣннымъ.

Дни засѣданій въ 1903 году:

9 января	11 сентября.
6 февраля	2 октября.
6 марта	6 ноября.
10 апрѣля	4 декабря.
8 мая	

ОПЕЧАТКА.

Въ статьѣ Н. С. Курнакова, на стр. 659, строка 7-я сверху, вмѣсто O + H должно быть O + N.

Во второмъ отдѣлѣ: стр. 95 строка 3 сверху, вмѣсто «твердыхъ тѣлъ и» слѣдуетъ «и переохлажденію»; стр. 105, строка 4 снизу вмѣсто «ленты» — «линзы».

ПОПРАВКА.

Въ протоколѣ № 8 за 1902 годъ послѣднюю часть замѣчанія проф. В. В. Марковникова на стр. 841 отъ словъ: «полученіе циклическихъ частицъ» и т. д. до конца слѣдуетъ читать послѣ сообщенія Н. Д. Зелинскаго № 9 на стр. 848. Въ этомъ же замѣчаніи слѣдуетъ исправить опечатку: вмѣсто «себаканъ» должно быть «себаконъ».

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

Томъ XXXIV.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗДАНЪ ПОДЪ РЕДАКЦІЕЮ

Ал. ФАВОРСКАГО

ПРИ УЧАСТІИ

Н. Голубицкаго, И. Залескаго, М. Корсаковой, В. Курилова, И. Левина, Д. Н. Монастырскаго и С. Салазкина.





С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демакова, Новый пер., д. № 7.
1902.



ОБЪЯСНЕНІЕ СОКРАЩЕНІЙ,

употребляемыхъ въ I и II отдѣлахъ XXXIV тома.

Ж. Р. Х. О или Ж.	Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, часть химическая.
Amer. Ch. Journ. или Am. Chem. J.	American Chemical Journal, edited by Ira Remsen, Baltimore.
Ann. Chem. Pharm., или An. Ch., или Lieb. Ann.	Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie. Leipzig und Heidelberg.
Ann. de chim. phys.	Annales de chimie et de physique. Paris.
Ber. der deutsch. chem. Ges., или Berl. Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Bull. de l'Acad. de Belgique . . .	Bulletin de d'Académie Royale de belles lettres et de sciences de Belgique.
Bull. soc. chim. или Bull.	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. News.	The Chemical News and Journal of physical science. London. Ed. by W. Crookes.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung, herausgegeben von D-r Krause in Cöthen.
C. R.	Comtes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris.
Dingl. Polyt. Journ.	Dingler's Polytechnisches Journal. Augsburg.
Gaz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo.
Jahresb. f. Ch., или Jahresb. или J. .	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, herausgegeben vorm. von Fittica, Braunschweig.
Journ. of Am. Ch. Soc.	Journal of the American Chemical Society. New-York.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society of London.
J. of phys. Ch.	The Journal of physical Chemistry, edited by Wilder D. Banckroft and Joseph E. Trevor. Ithaca, N. Y.
J. für pr. Chem.	Journal für practische Chemie. Leipzig.
Mon. für Chem., или Mon.	Monatshefte für Chemie. Wiener Akademie der Wissenschaften.
Phil. Mag.	The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Sciences. London.
Pogg. Ann., или Wied. Ann. . . .	Annalen der Physik und der Chemie herausgegeben von Wiedemann (vormals Poggendorf). Berlin.
Proc. Am. Ac. of Arts.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.

Proceedings Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society, edited by the secretaries. London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London
Rec. de trav. или Rec. Pays Bas. . .	Recueil des travaux de chimie de Pays Bas. Leiden.
Trans. Roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburg.
Wien. Acad. Ber.	Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Zeitschr. f. anal. Chem., или Fres. Zeitschr.	Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von Fresenius. Wiesbaden.
Zeitschr. angew. Chemie	Zeitschrift für angewandte Chemie, herausgegeben von Dr. Ferd. Fischer.
Zeit. phys. Chem., или Zeitschr. physik. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie, herausgegeben von Wilh. Ostwald und I. H. Van't Hoff. Leipzig.
Z. f. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische Chemie, herausgegeben von Richard Lorenz.
Zeit. f. Electr.	Zeitschrift für Electrochemie, unter Leitung von Prof. Dr. Abegg. Halle a. S.

Томы обозначены цифрой жирнымъ шрифтомъ, цифры для обозначенія страницъ обыкновеннымъ шрифтомъ. Если передъ томомъ стоитъ цифра въ скобкахъ, то это обозначаетъ серію, если же цифра въ скобкахъ стоитъ послѣ тома, значитъ отдѣлъ. Напр. Ann. chim. phys. [3] 28, 171, значитъ Annales de chimie et de physique, 3-me série. Tome 28, page 171; или же Ж. Р. Х. О. 5 (2), 20, значитъ Журналъ Русскаго Химическаго Общества, томъ 5, отдѣлъ второй, стр. 20. Цифры курсивомъ обозначаютъ годъ.

Корректуру держалъ Б. Н. Меншуткинъ; корректуру протоколовъ засѣданій отдѣленія химіи Р. Ф. Хим. Общества держали Е. В. Биронъ и С. А. Толкачевъ.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМИИ.

XI-й СЪѢЗДЪ РУССКИХЪ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ И ВРАЧЕЙ

въ С.-Петербургѣ (20—30 Декабря 1901 года).

Протоколы засѣданій секціи химіи.

21-го декабря.

Завѣдывающій секціей Д. П. Коноваловъ привѣтствуетъ отъ имени Комитета Съѣзда членовъ секціи и предлагаетъ почетнымъ предсѣдателемъ Б. Ф. Браунера. При знакахъ всеобщаго одобренія Б. Ф. Браунеръ занимаетъ предсѣдательское мѣсто.

Почетнымъ секретаремъ избранъ А. Я. Богородскій. Д. П. Коноваловъ читаетъ телеграмму, полученную отъ Е. Е. Вагнера, не пріѣхавшаго на Съѣздъ и приславшаго свои пожеланія членамъ секціи химіи. Секція рѣшила послать отвѣтную телеграмму Е. Е. Вагнеру.

Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ о такой-же телеграммѣ, полученной отъ казанскихъ химиковъ. Рѣшено тоже послать отвѣтную телеграмму.

Д. П. Коноваловъ докладываетъ, что секціи предстоитъ обсудить и высказаться по поводу послѣдней редакціи проекта Русской Ассоціаціи Естествоиспытателей и Врачей и для ознакомленія членовъ Секціи съ этимъ проектомъ передаетъ имъ экземпляры проекта.

Б. Ф. Браунеръ читаетъ привѣтственную телеграмму, присланную предсѣдателями-чехами съѣзда врачей въ Римѣ XI-му Съѣзду Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующіе доклады:

Зелинскій, Н. Д. «О добываніи ароматическихъ углеводородовъ изъ нефти».

Сдѣлавъ краткій очеркъ работъ и опытовъ по этому вопросу какъ русскихъ, такъ и иностранныхъ химиковъ, докладчикъ остановился болѣе подробно на изслѣдованіи, произведенномъ въ теченіе послѣднихъ двухъ лѣтъ въ его лабораторіи, ароматическаго продукта, получающагося изъ сырой природной

нефти при обработкѣ ея по методу инженеръ-технолога А. Н. Никифорова. Г. Никифоровъ впервые примѣнилъ на устроенномъ имъ аппаратѣ принципъ послѣдовательнаго разложенія нефти въ условіяхъ *повышеннаго давленія*. Это послѣднее обстоятельство оказалось настолько существеннымъ для технической обработки нефти на полезное ароматическое вещество, что вопросъ объ ароматизаціи нефти вновь выступаетъ на очередь, требуя къ себѣ самаго серіознаго вниманія людей науки и людей прикладного знанія. Въ наукѣ сложилось уже опредѣленное мнѣніе о химическомъ характерѣ многихъ изъ углеводородовъ, составляющихъ нашу нефть. А такъ какъ нѣкоторые изъ нихъ несомнѣнно гидроароматическія соединенія, что было предугадано Ф. Ф. Бейльштейномъ, то нѣтъ ничего удивительнаго съ теоретической точки зрѣнія, что при извѣстныхъ благопріятныхъ условіяхъ разложенія—высокая температура краснаго каленія и повышенное давленіе—можетъ наступить дегидрогенизація простыхъ и сложныхъ нефтяныхъ комплексовъ, а въ результатѣ ея—образованіе ароматическихъ простыхъ и сложныхъ углеводородовъ.

Изслѣдуя шагъ за шагомъ ароматическій продуктъ, получающійся по методу Никифорова заводскимъ путемъ, а также повторивши опыты Никифорова въ небольшомъ сравнительно аппаратѣ, позволяющемъ однако переработать нѣсколько литровъ нефти въ теченіе одного рабочаго дня, спеціально для этого устроенномъ въ химической лабораторіи Московскаго Университета, докладчикъ приходитъ къ слѣдующему выводу: фракція ароматическаго нефтяного продукта, которая лежитъ въ предѣлахъ 75°—180°, составляетъ 14,1% взятой въ обработку нефти. Главная составная часть данной фракціи бензолъ—до 58% и толуолъ 28%. Эти части настолько свободны отъ постороннихъ примѣсей, что могутъ непосредственно служить для перехода въ почти теоретическихъ выходахъ къ нитропродукту и др. производнымъ. Если фракцію 75°—180° предварительно обработать сѣрной кислотой и щелочью, то получается ароматическій продуктъ еще болѣе чистый, который при перегонкѣ выдѣляетъ до 65,5% бензола съ температурой кипѣнія 80°—81° и 29% толуола съ температурой кипѣнія 109°—111°.

Нефтяной бензолъ имѣетъ слѣдующія свойства: удѣльный вѣсъ $d_4^{19} = 0{,}8762$; коэффиціентъ лучепреломленія $n_D^{19} = 1{,}4987$; температура плавленія $+4°$. Свойства нефтяного толуола также вполнѣ совпадаютъ со свойствами обыкновеннаго толуола. Что касается другихъ ароматическихъ углеводородовъ, содержащихся въ фракціи до 180°, то были найдены: метаксилолъ, параксилолъ, ортоксилола лишь только слѣды; здѣсь находится и псевдокумолъ, а въ части, кипящей 180°—200°, найденъ тетраметилбензолъ. Всѣ эти углеводороды, за исключеніемъ тетраметилбензола, характеризованы ихъ дериватами. Кромѣ того, въ высшихъ погонахъ полезнаго ароматическаго продукта найдено отъ $1^1/_2$ — 2% нафталина, а въ болѣе высокихъ частяхъ, отогнанныхъ въ безвоздушномъ пространствѣ, находится несомнѣнно антраценъ, количество котораго пока еще не опредѣлено.

Существенной особенностью нефтяного бензола и толуола является *полное отсутствіе* въ нихъ *тіофена* и его гомологовъ. Это даетъ преимущество нефтяному бензолу предъ бензоломъ каменноугольнымъ. Затѣмъ нефтяной бензолъ и вообще нефтяные ароматическіе углеводороды, добываемые по методу Никифорова, послѣдовательнымъ разложеніемъ при повышенномъ давленіи, *со-*

вершенно свободны отъ дигидро- и тетрагидросоединеній, что доказывается отсутствіемъ у нихъ реакціи съ бромомъ и перманганатомъ.

Для рѣшенія вопроса о механизмѣ распада сложныхъ нефтяныхъ комплексовъ и ихъ дегидрогенизаціи весьма важно было опредѣлить, возможна ли, а если да, то насколько легко шла бы дегидрогенизація какого-либо ароматическаго углеводорода. По изслѣдованіямъ докладчика, на основаніи его наблюденій надъ степенью стойкости гексаметиленоваго ядра, можно было сдѣлать выводъ, что гексаметиленъ (и его гомологи) менѣе проченъ, чѣмъ бензолъ, и при высокой температурѣ долженъ превращаться въ бензолъ. Для рѣшенія поставленнаго вопроса былъ взятъ нефтяной бензинъ съ температурой кипѣнія 85°—95°, который послѣ двухъ послѣдовательныхъ разложеній при давленіи въ $3^3/_4$ атмосферы далъ значительныя количества бензола. Этимъ доказывается возможность перехода отъ гексаметилена съ его производными къ бензолу и его гомологамъ.

Настоящее изслѣдованіе произведено при весьма дѣятельномъ участіи одного изъ моихъ учениковъ, Д. Ф. Каширина.

П. П. Рубцовъ по поводу доклада Зелинскаго сообщилъ, что нѣсколько лѣтъ тому назадъ имъ и С. П. Вуколовымъ былъ сдѣланъ опытъ разгонки въ заводскомъ размѣрѣ нефтяно-газовой смолы съ одного изъ с.-петербургскихъ нефтяно-газовыхъ заводовъ, при чемъ былъ полученъ бензолъ въ очень большомъ количествѣ. Бензолъ этотъ былъ подвергнутъ ректификаціи въ перегонномъ аппаратѣ Бекмана и весь почти полученъ въ кристаллическомъ видѣ. Нафталина въ этой смолѣ не оказалось почти вовсе.

Г. А. Тамманъ по поводу сообщенія Н. Д. Зелинскаго сообщилъ, что онъ пять лѣтъ тому назадъ нашелъ въ нефти нафталинъ, моно-, ди-, три-, тетраметилнафталинъ, смѣсь которыхъ была выдѣлена въ видѣ пикратовъ. Пикраты ихъ были отдѣлены другъ отъ друга кристаллизаціею изъ спирта. Анализировались баріевыя соли сульфоновыхъ кислотъ. Были получены азокрасящія вещества, но техническое примѣненіе эти соединенія врядъ ли будутъ имѣть, потому что нафталинъ—самое дешевое органическое вещество.

О. Г. Флеккель указалъ, что еще въ началѣ 80-хъ годовъ г. Рагозинымъ была выставлена большая коллекція препаратовъ ароматическаго ряда, добытыхъ изъ русской нефти,—съ цѣлью доказать промышленную пригодность нашей нефти для приготовленія искусственныхъ пигментовъ. Весьма желательно знать, нѣтъ ли въ литературѣ какихъ-либо данныхъ объ этихъ работахъ.

М. И. Коноваловъ указываетъ, что близкіе по выходамъ результаты получены были проф. Марковниковымъ вмѣстѣ съ П. З. Васильевымъ для ароматическихъ углеводородовъ изъ низкокипящей порціи нефти бакинской, очищенной отъ ароматическихъ углеводородовъ, не пользуясь давленіемъ, а лишь увеличивъ поверхность нагрѣва. Давленіе, конечно, должно содѣйствовать выходу ароматическихъ углеводородовъ, принявъ во вниманіе также труды германскихъ химиковъ надъ перегонкой богхедовъ. Выходы, указанные Н. Д. Зелинскимъ, должны быть понижены, такъ какъ нефть не очищалась отъ ароматическихъ углеводородовъ, а ихъ тамъ не такъ мало (опыты Марковникова и новые—М. И. Коновалова).

Л. Явейнъ указываетъ, что работа А. Лѣтняго, произведенная въ Технологическомъ институтѣ, «О полученіи антрацена изъ нефти» подробно описана въ Dinglers Politech. Journ. за 1878 г., основываясь на которой Вагнеръ въ

своемъ извѣстномъ Handbuch der chemish. Technologie X, 1880 г. высказываетъ надежду, что теперь недалеко то время, когда изъ русской нефти можно будетъ получать ароматическіе углеводороды; возможность этого доказывается важною работою А. Лѣтняго.

Д. А. Хардинъ заявляетъ, что интересно съ технической стороны знать расходъ топлива при перегонкѣ полезнаго продукта подъ давленіемъ, такъ какъ при сравнительно очень низкой цѣнѣ бензола и толуола изъ каменноугольной смолы подобный пирогенетическій процессъ можетъ имѣть заводское значеніе только при крайней дешевизнѣ его, обусловливающейся конечно главнымъ образомъ расходомъ топлива.

Браунеръ, Б. Ф. сообщаетъ о своихъ экспериментальныхъ и теоретическихъ работахъ въ области рѣдкоземельныхъ элементовъ—La, Ce, Pr, Nd, Th и т. д. Отъ экспериментальныхъ изслѣдованій докладчикъ переходитъ къ разбору вопроса о положеніи рѣдкоземельныхъ элементовъ въ періодической системѣ Д. И. Менделѣева. Докладчикъ разбираетъ всевозможные способы помѣщенія ихъ въ системѣ и приходитъ къ заключенію, что группа рѣдкоземельныхъ элементовъ представляетъ какое-то сходство съ группой астероидовъ въ солнечной системѣ и что она представляетъ какой-то узелъ въ періодической системѣ между церіемъ и неизвѣстнымъ элементомъ съ атомнымъ вѣсомъ 180. Эта интерперіодическая группа есть продолженіе VIII ряда, который кончается за вольфрамомъ платиновыми элементами; золото является первымъ членомъ IX ряда, а не XI. Въ XII рядѣ первымъ элементомъ стоитъ, вѣроятно, радій и, кромѣ того, торій и уранъ.

Н. Н. Бекетовъ замѣчаетъ, что періодическій законъ Д. И. Менделѣева указываетъ на законность, по которой элементы создавались изъ первичной матеріи. Плоскость недостаточна для выраженія періодической системы: отступленіе уже сдѣлано Д. И. Менделѣевымъ въ VIII группѣ. Теперь приходится перейти къ тремъ измѣреніямъ: главнѣйшіе элементы въ плоскости, а рядъ элементовъ съ малымъ измѣненіемъ атомнаго вѣса и близкими свойствами приходится расположить въ третьемъ измѣреніи.

Д. И. Менделѣевъ въ дополненіи и развитіи началъ періодическаго закона видитъ условія успѣха нашихъ ученій объ элементахъ. Предложенное докладчикомъ дополненіе заслуживаетъ большого вниманія. Но съ однимъ нельзя согласиться, что дѣло выиграетъ, если мы будемъ исходить изъ гипотезы о происхожденіи элементовъ и есть нѣкоторая выгода въ принятіи индивидуальности, ибо она, какъ и единство, должна составлять краеугольный камень естественной философіи и индивидуальность въ первичной матеріи является прообразомъ индивидуальности въ мірѣ.

Ф. М. Флавицкій замѣчаетъ, что выраженіе періодическаго закона расположеніемъ элементовъ на плоскости оказывается недостаточнымъ, начиная съ ряда, содержащаго элементы 8-й группы. Въ этомъ рядѣ, начиная съ Ti, вмѣсто отрицательныхъ элементовъ, находятся элементы электроположительные. Вслѣдствіе этого функція котангенса оказывается примѣнимой только для двухъ рядовъ Li — F и Na — Cl, а также отъ K до Ti. Начиная съ послѣдняго элемента и до Cd, приходится принимать ихъ расположенными не во 2-мъ квадрантѣ, а въ 3-мъ октантѣ, гдѣ ординаты +, — и —, а слѣд. значеніе котангенса положительное, т. е. отвѣчающее металлическому характеру элементовъ IV, V, VI, VII и VIII группъ рядовъ, содержащихъ послѣднюю VIII группу элементовъ.

Н. П. Нечаевъ указалъ на свое графическое построеніе періодической системы элементовъ Менделѣева. Элементы референтомъ располагаются въ пространствѣ, по винтовой линіи, идущей по поверхности тѣла вращенія съ производящей волнообразной линіей. При этомъ слѣдованіи элементовъ по винтовой линіи ряды и періоды выражаются полными оборотами кривой. Группы располагаются на производящихъ взятаго тѣла. Такимъ образомъ на этомъ построеніи находитъ себѣ мѣсто все то, что выражено въ таблицѣ Д. И. Менделѣева. Сверхъ того въ построеніи усматриваются четыре вѣтви кривой, по которымъ, соотвѣтственно, располагаются ближайшіе аналоги; въ построеніи графическомъ также ясно обособляются четные и нечетные ряды.

А. Я. Богородскій обратилъ вниманіе проф. Браунера на присутствіе въ препаратахъ бериллія соединеній рѣдкихъ элементовъ, изъ которыхъ одинъ, какъ было вскользь замѣчено Моратомъ, имѣетъ окиселъ бѣлаго цвѣта, а сѣрнистое соединеніе черное. Въ случаѣ, еслибы проф. Браунеръ имѣлъ въ рукахъ подобное соединеніе, то докладчикъ съ удовольствіемъ уступаетъ ему, какъ спеціалисту, изслѣдованіе, безъ сомнѣнія въ его рукахъ болѣе продуктивное. Такъ какъ проф. Браунеръ, какъ оказалось, не получалъ этого сѣрнистаго соединенія при своихъ работахъ, то докладчикъ надѣется изслѣдовать его, когда будетъ располагать достаточнымъ количествомъ матеріала, котораго въ настоящее время недостаточно.

Б. Ф. Браунеръ, выразивъ собранію признательность за оказанную ему честь, предлагаетъ на слѣдующее засѣданіе почетнымъ предсѣдателемъ Ф. М. Флавицкаго.

22-го декабря.

Предсѣдательствуетъ почетный предсѣдатель Ф. М. Флавицкій.

Предсѣдательствующій предлагаетъ почетными секретарями Я. И. Михайленко, В. С. Зернова, А. Г. Дорошевскаго.

Ф. М. Флавицкій предлагаетъ собранію перейти къ обсужденію проекта Русской Ассоціаціи Естествоиспытателей и Врачей.

Н. А. Меншуткинъ излагаетъ проектъ съ поправками Министерства Народнаго Просвѣщенія.

Послѣ обсужденія и замѣчаній Реформатскаго, М. Коновалова, Бекетова, Каблукова, Степанова, Завріева, Кондакова и Григоровича проектъ съ поправками въ послѣдней редакціи Распорядительнаго Комитета XI Съѣзда секціей химіи принятъ.

Профессоръ Михайловской Артиллерійской Академіи В. Н. Ипатьевъ привѣтствуетъ членовъ Съѣзда и читаетъ письмо Л. Н. Шишкова, не могущаго по болѣзни участвовать въ Съѣздѣ и приславшаго привѣтствіе собранію.

Секція рѣшила послать отвѣтную телеграмму Л. Н. Шишкову.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующіе доклады:

Ипатьевъ, В. Н. «Дальнѣйшіе опыты разложенія спиртовъ подъ вліяніемъ различныхъ агентовъ контакта».

Мѣдь, алюминій не принадлежатъ къ числу возбудителей пирогенетическихъ реакцій. Цинкъ, желѣзо, а также латунь являются такими возбудителями и своимъ присутствіемъ обусловливаютъ разложеніе алкоголей согласно уравненіямъ

$$R - CH_2OH - H_2 = R.COH$$
$$R - CHOH - R - H_2 = R - CO - R$$

причемъ первичные спирты даютъ алдегиды, а вторичные—кетоны. Изъ изобутиловаго спирта полученъ изомасляный алдегидъ, изъ изоамиловаго — изовалеріановый алдегидъ, изъ аллиловаго—акролеинъ; изъ бензиловаго—бензойный алдегидъ; изъ изопропиловаго спирта полученъ ацетонъ. Газовый анализъ подтверждаетъ такое толкованіе разложенія спиртовъ. Выходы алдегидовъ и кетоновъ довольно хорошіе и ихъ можно съ успѣхомъ получать по этому способу. Въ присутствіи окисей металловъ происходитъ также катализъ алкоголей, причемъ окислы металловъ возстановляются или до самого металла, или до низшаго окисла. Такъ изъ SnO_2 получено металлич. олово, а изъ окиси желѣза получена магнитная окись $FeOFe_2O_3$. При пропусканіи спиртовъ черезъ *графитовыя трубки* при температурѣ около 600° происходитъ совершенно иное разложеніе, а именно образуется соотвѣтствующій этиленовый углеводородъ и вода. Реакція разложенія идетъ очень легко и выходъ углеводорода настолько хорошъ, что этотъ способъ можно рекомендовать для полученія разнообразнѣйшихъ этиленовыхъ углеводородовъ. Такимъ образомъ полученъ этиленъ изъ этиловаго спирта, пропиленъ изъ пропиловаго спирта, изобутиленъ изъ изобутиловаго и амиленъ (смѣсь изопропилэтилена и метилэтилэтилена) изъ изоамиловаго спирта броженія. Изъ диметилэтилкарбинола получается почти количественно соотвѣтствующій углеводородъ триметилэтиленъ.

Метиловый спиртъ не можетъ давать этиленоваго углеводорода, но тѣмъ не менѣе его разложеніе подъ вліяніемъ контакта съ графитомъ рѣзко отличается отъ его разложенія въ желѣзной трубкѣ и др. Въ послѣднемъ случаѣ въ желѣзной трубкѣ въ газахъ получается около 4% метана, между тѣмъ какъ при разложеніи въ присутствіи графита получается около 40% метана; поэтому такое разложеніе метиловаго спирта можетъ быть названо метаннымъ разложеніемъ. Въ графитовой трубкѣ не наблюдается вовсе отложенія угля. Чистый уголь однако не можетъ служить для разложенія алкоголя на этиленовый углеводородъ и воду, если черезъ него при температурѣ 600°—700° пропускать пары спирта. Въ данномъ случаѣ получается пирогенетическое разложеніе на алдегидъ и водородъ и дальнѣйшее разложеніе алдегида.

М. И. Коноваловъ замѣчаетъ, что полученіе алдегидовъ и непредѣльныхъ углеводородовъ по способу докладчика является дѣйствительно прекраснымъ и во многихъ случаяхъ весьма желательнымъ. Что касается явленія контакта въ углеводородной части, то работа докладчика находится въ связи съ работами Сабатье и Сандерса.

Н. Д. Зелинскій по поводу доклада Ипатьева высказалъ мнѣніе, что разложеніе даннаго спирта въ сторону образованія алдегида и водорода можетъ произойти такимъ образомъ: подъ вліяніемъ высокихъ температуръ наступаетъ выдѣленіе воды и спиртъ превращается въ непредѣльный углеводородъ, этотъ послѣдній окисляется кислородомъ воды, которая въ условіяхъ опыта можетъ испытывать начальную стадію диссоціаціи; диссоціація затѣмъ продолжается дальше подъ вліяніемъ непрерывнаго окисленія непредѣльнаго углеводорода. Въ сущности мы имѣемъ здѣсь, слѣдовательно, реакцію окисленія въ спеціальныхъ условіяхъ, изучаемыхъ докладчикомъ.

Н. С. Курнаковъ замѣчаетъ, что наблюденныя докладчикомъ пирогенныя реакціи спиртовъ въ желѣзныхъ трубкахъ съ образованіемъ желѣзистаго углерода аналогичны тому экзотермическому процессу, который имѣетъ мѣсто въ доменной печи, при разложеніи окиси углерода на угольную кислоту и активный по своему контактному дѣйствію желѣзосодержащій углеродъ.

И. Л. Кондаковъ по поводу доклада В. Н. Ипатьева замѣтилъ, что интересныя изслѣдованія докладчика наводятъ на размышленія, касающіяся какъ фактической стороны изслѣдованія, такъ и теотерической.

Во первыхъ его интересуютъ вопросы о чистотѣ металловъ контакторовъ. Трубки металлическія могли содержать съ одной стороны хоть незначительныя количества кислотныхъ соединеній, а съ другой углеродистыхъ (особенно желѣзо). А эти примѣси могли въ извѣстной степени вліять на продукты разложенія.

Во вторыхъ интересно бы было знать, что представляетъ собою такъ называемый уголь, образующійся при разложеніи спиртовъ въ указанныхъ авторомъ условіяхъ: чистый ли это уголь съ примѣсью желѣза, или это углеродистое желѣзо съ примѣсью угля. Для выясненія контактнаго дѣйствія металловъ на спирты интересно было бы это выяснить.

Въ третьихъ въ докладѣ автора не указывается зависимость количества разлагающагося спирта отъ времени реакціи, количество же образующихся углеводородовъ авторомъ дано.

Въ четвертыхъ интересенъ кристаллическій бромопродуктъ, полученный при бромированія продуктовъ разложенія изобутиловаго спирта. Судя по точкѣ плавленія бромопродукта, это—дивинилъ.

Омелянскій, В. Л. «О водородномъ и о метановомъ броженіяхъ клѣтчатки».

Разложеніе клѣтчатки, какъ результатъ воздѣйствія на нее микроорганизмовъ, является однимъ изъ колоссальнѣйшихъ естественныхъ процессовъ, безпрерывно происходящихъ въ природѣ. Неудивительно поэтому, что процессъ этотъ уже давно привлекалъ вниманіе изслѣдователей. Назовемъ работы Митчерлиха, Трекюля, Ванъ-Тигема, Дегерена, Гайона, Шлезинговъ, Л. Попова, Гоппе-Зейлера, Таппейнера, Ванъ-Сенуса и многихъ другихъ. Тѣмъ не менѣе до послѣдняго времени вопросъ этотъ оставался невыясненнымъ и все въ немъ представлялось гадательнымъ, начиная съ опредѣленія микроба-возбудителя броженія и кончая химической характеристикой процесса. Со времени работъ Трекюля и Ванъ-Тигема возбудителемъ броженія клѣтчатки признавался особый бациллъ, обладающій способностью синѣть отъ іода и названный поэтому amylobacter. Что касается химическаго описанія броженія, то здѣсь на первомъ мѣстѣ должна быть поставлена работа Гоппе-Зейлера, который изучалъ броженіе шведской бумаги при зараженіи микробами клоачнаго ила и нашелъ, что оно протекаетъ согласно уравненію:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CH_4 + 3CO_2$$

безъ образованія какихъ-либо другихъ продуктовъ распада.

Наши изслѣдованія были начаты въ 1894 г. и съ тѣхъ поръ съ небольшими перерывами продолжались до настоящаго времени. Такой затяжной характеръ работы объясняется исключительной трудностью вопроса и крайней медленностью этого процесса. Въ нижеприводимыхъ строкахъ мы изложимъ главнѣйшіе результаты нашихъ изслѣдованій.

Броженіе клѣтчатки принадлежитъ къ числу анаэробныхъ процессовъ и возникаетъ въ колбахъ, заключающихъ чистую шведскую бумагу, мѣлъ и минеральный питательный растворъ солей, при зараженіи иломъ или конскимъ навозомъ. Прибавленіе мѣла необходимо для нейтрализаціи кислотъ, развиваю-

щихся при броженіи. Опытъ ведется при 35° Ц. Инкубаціонный періодъ броженія, т. е. время, протекшее отъ зараженія до появленія первыхъ пузырьковъ газа, очень великъ и колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ—отъ недѣли до мѣсяца и болѣе. Броженіе сопровождается раствореніемъ прибавленнаго мѣла и разрушеніемъ бумаги, принимающей иногда весьма своеобразный видъ вслѣдствіе появленія массы источающихъ ее отверстій. Бумага становится вялой, слегается и постепенно исчезаетъ почти цѣликомъ, превращаясь въ газообразные и растворимые продукты.

При изслѣдованіи состава выдѣляющихся при броженіи газовъ въ нѣкоторыхъ опытахъ была обнаружена смѣсь метана и углекислоты, а въ другихъ—смѣсь водорода и углекислоты. Послѣ длиннаго ряда изслѣдованій намъ удалось подмѣтить, что водородное броженіе возникало въ тѣхъ случаяхъ, когда *одинъ изъ первыхъ пересѣвовъ* былъ нагрѣтъ. Безъ этого въ культурахъ устанавливалось метановое броженіе.

Оба броженія, разъ возникнувъ, затѣмъ прочно устанавливались въ рядѣ пересѣвовъ, неизмѣнно сохраняя свой характеръ. Въ дальнѣйшихъ генераціяхъ нагрѣваніе уже не оказывало никакого вліянія на его химическій характеръ.

Располагая культурами съ прочно установившимся метановымъ и водороднымъ броженіемъ клѣтчатки и желая испытать пригодность нагрѣванія, какъ пріема для раздѣленія обоихъ броженій, мы приготовили искусственно смѣшанныя культуры, взявъ для зараженія большія количества испытаннаго матеріала обоихъ броженій и поставивъ цѣлью раздѣлить затѣмъ оба броженія. Въ колбѣ, зараженной смѣшаннымъ посѣвомъ, установилось чистое метановое броженіе клѣтчатки, такъ какъ свободная конкурренція обоихъ броженій, какъ мы не разъ имѣли случай въ этомъ убѣдиться, приводитъ къ побѣдѣ метановаго броженія. Изъ этой культуры было сдѣлано два зараженія: одинъ ненагрѣтымъ посѣвомъ, а другой—посѣвомъ, нагрѣтымъ при 75° въ теченіе 15 мин. Въ первомъ случаѣ возникло метановое броженіе, а во второмъ—водородное. Такимъ образомъ этотъ опытъ блестяще подтвердилъ нашъ выводъ о нагрѣваніи, какъ методѣ, пригодномъ для раздѣленія обоихъ броженій клѣтчатки.

Изслѣдуя подъ микроскопомъ культуры съ установившимся метановымъ и водороднымъ броженіями клѣтчатки, тотчасъ можно было замѣтить значительныя скопленія на волокнахъ бумаги очень тонкихъ, слегка изогнутыхъ бациллъ, образующихъ на концѣ круглую спору. Бациллы, вызывающіе оба броженія клѣтчатки, морфологически очень близки другъ къ другу, отличаясь лишь размѣрами: водородный бациллъ раза въ полтора крупнѣе метановаго.

Попытка изолировать этихъ микробовъ въ чистомъ видѣ на твердыхъ субстратахъ хотя и дала въ случаѣ водороднаго броженія положительный результатъ, но микробъ былъ настолько ослабленъ, что воспользоваться этимъ чистымъ матеріаломъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій не представлялось возможнымъ. Вопросъ въ этомъ отношеніи остается открытымъ и мы не теряемъ надежды, что намъ современемъ удастся побѣдить и эту трудность.

Такъ какъ, однако, въ нашемъ распоряженіи были культуры, которыя съ полнымъ основаніемъ можно было назвать мискроскопически чистыми, то мы сочли возможнымъ приступить къ характеристикѣ нашихъ микробовъ въ физіологическомъ отношеніи.

Съ этой цѣлью было произведено два количественныхъ опыта—одинъ метановаго броженія, другой водороднаго—съ полнымъ анализомъ всѣхъ продуктовъ распада клѣтчатки. Эти опыты дали слѣдующіе результаты.

	Водородное брожение.		Метановое брожение.	
Целлюлоза.				
Взятое количество	3,4743		2,0815	
Оставшееся неразложеннымъ	0,1272	(3,6%)	0,0750	(3,6%)
	3,3471	(96,4%)	2,0065	(96,4%)
Продукты броженія.				
Летучія органич. кислоты	2,2402	(64,5%)	1,0223	(49,1%)
Углекислота.	0,9722	(28,4%)	0,8678	(48,3%)
Водородъ (метанъ)	0,0138		0,1372	
Найдено всѣхъ продуктовъ распада . .	3,2262		2,0273	

Такимъ образомъ оба броженія клѣтчатки физіологически довольно близки другъ къ другу и сопровождаются значительнымъ развитіемъ летучихъ органическихъ кислотъ (уксусной и нормальной масляной).

Несогласіе нашихъ результатовъ съ результатами Гоппе-Зейлера объясняется тѣмъ, что этотъ авторъ не принялъ въ разсчетъ возможности возникновенія въ его опытахъ явленія метабіоза, т. е. послѣдовательной смѣны броженій по мѣрѣ измѣненія состава среды, и поэтому суммарный эффектъ цѣлаго ряда броженій онъ ошибочно призналъ за простое броженіе целлюлозы.

Сравнивая энергію броженія въ нашихъ опытахъ со скоростью метановаго броженія при разложенія навоза (опыты Шлезинга), мы видимъ, что описанные нами процессы не только не уступаютъ въ энергіи разложенію клѣтчатки въ естественныхъ условіяхъ, но даже, въ случаѣ метановаго броженія, значительно превосходятъ его. Ничто не мѣшаетъ, слѣдовательно, признать за нашими микробами выдающуюся роль въ естественныхъ процессахъ разложенія клѣтчатки, всюду происходящихъ въ природѣ.

Предсѣдательствующій Ф. М. Флавицкій объявляетъ перерывъ засѣданія и предлагаетъ на продолженіе засѣданія почетнымъ предсѣдателемъ профессора Берлинскаго университета Г. Эрдмана.

Начальникъ Михайловскаго Артиллерійскаго Училища генералъ-маіоръ Невадовскій предлагаетъ членамъ секціи завтракъ.

Засѣданіе возобновляется подъ предсѣдательствомъ Г. Эрдмана.

Сдѣлалъ докладъ:

Байковъ, А. А. «О явленіяхъ закалки въ сплавахъ мѣди и сурьмы».

Докладъ вызвалъ оживленный обмѣнъ мыслей между докладчикомъ и Г. Эрдманомъ, Н. С. Курнаковымъ, А. И. Горбовымъ, Г. О. Тамманомъ.

На слѣдующее засѣданіе предсѣдательствующій предлагаетъ почетнымъ предсѣдателемъ П. Г. Меликова.

23-го Декабря.

(10 ч. утра засѣданіе секціи).

Предсѣдательствуетъ почетный предсѣтатель П. Г. Меликовъ.

Почетнымъ секретаремъ выбранъ В. В. Лавровъ.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующіе доклады:

Холлманъ, Р. Ф. «Расщепленіе смѣшанныхъ кристаллогидратовъ».

Въ связи съ предположеніемъ о пониженіи максимальной упругости паровъ солей-гидратовъ благодаря изоморфной примѣси Вантъ-Гоффъ далъ діаграмму, которая иллюстрируетъ необыкновенно маленькое пониженіе такъ называемой «температуры плавленія» кристаллогидратовъ, какъ слѣдствіе перваго предположенія. При случаѣ полученія докладчикомъ смѣшанныхъ кристалловъ комбинаціи $(Mn\,Zn)SO_47H_2O$, то обстоятельство, что моноклиническіе гептагидраты, содержащіе около 30% $ZnSO_47H_2O$ при 20° оказались еще устойчивыми, между тѣмъ какъ чистая монокл. соль $MnSO_47H_2O$ кристаллизуется изъ растворовъ только ниже 9°, указало на *повышеніе* температуры расщепленія марганцовой соли. Съ другой стороны крутое паденіе на сторонѣ Mn реализованной при 20° части кривой упругости паровъ смѣшанныхъ кристалловъ по концентраціи указало на очень значительное пониженіе упругости паровъ твердой фазы. Вслѣдствіе этого температура, при которой пересѣкаются кривыя упругости паровъ смѣсей (твердой и жидкой), будетъ выше той, при которой пересѣкаются соотвѣтственныя кривыя чистой соли и ея насыщеннаго раствора.

Независимо отъ всякаго предположенія о взаимномъ расположеніи кривыхъ упругости паровъ твердаго и жидкаго теоретически можно вывести зависимость температуры расщепленія смѣшанныхъ кристаллогидратовъ отъ ихъ концентраціи, пользуясь слѣдующимъ положеніемъ Гиббса: равновѣсіе между компонентами данной системы при постоянномъ внѣшнемъ давленіи и при опредѣленной температурѣ устанавливается такъ, чтобы функція ζ была минимумъ. Примѣняя графическій способъ изображенія, данный Ванъ-Рейнъ-Ванъ-Алькемаде, мы получаемъ три типа кривыхъ расщепленія:

Типъ 1. Температуры расщепленія смѣшанныхъ кристалловъ лежатъ между температурами расщепленія чистыхъ солей — гидратовъ. Примѣръ $(MnZn)SO_47H_2O$.

Типъ 2. Кривая расщепленія имѣетъ максимумъ. Примѣръ $(MnCu)SO_47H_2O$.

Типъ 3. Кривая расщепленія имѣетъ минимумъ. Примѣра для этого послѣдняго типа пока еще не удалось найти.

Изъ теоретическаго разсужденія слѣдуетъ, что, когда комбинація двухъ солей-гидратовъ изоди-, или изополиморфна, причемъ полиморфныя модификаціи отличаются содержаніемъ кристаллизаціонной воды, въ ряду смѣшанныхъ кристалловъ *должны* появляться перерывы, расположеніе и величина которыхъ суть функціи температуры кристаллизаціи.

Коноваловъ, Д. П. «Границы однородности въ жидкой средѣ».

Съ признаками однородности связаны основныя понятія химіи; отъ степени неоднородности зависитъ также характеръ превращеній. Столь важное понятіе утрачиваетъ, однако, въ послѣднее время свою опредѣленность для весьма важнаго отдѣла растворовъ, именно растворовъ коллоидальныхъ. Многими авторами уже теперь отрицается однородность коллоидальныхъ растворовъ и эти растворы разсматриваются какъ мелко раздробленныя твердыя частички, висящія въ жидкости. Свойствами, аналогичными коллоидальнымъ растворамъ, обладаютъ также растворы жидкостей въ критической области, т. е. вблизи границъ однородности; и въ тѣхъ и въ другихъ опытъ Тиндаля даетъ видимый лучъ свѣта поляризованнаго, т. е. указываетъ присутствіе отражающихъ поверхностей. Докладчикомъ изслѣдованы явленія въ критич. области; весьма удобнымъ объектомъ для нихъ оказались растворы амилена и анилина; граница однородности здѣсь при 14,5° (критическій растворъ—со-

держащій 55,5 частичныхъ $^0/_0$ амилена); выше и ниже 14,5° растворы состава, близкаго къ критическому, кажутся мутными и обнаруживаютъ Тиндалевскую опалесценцію тѣмъ сильнѣе, чѣмъ ближе къ критической точкѣ. Явленія эти находятся въ связи съ величинами упругости пара растворовъ: сильно опалесцируютъ растворы, соотвѣтствующіе горизонтальнымъ или почти горизонтальнымъ участкамъ кривой упругости; эта зависимость должна быть распространена и на растворы коллоидовъ, съ тѣмъ лишь различіемъ, что у коллоидовъ такая почти горизонтальная вѣтвь кривой начинается отъ самого растворителя; въ критической же области она занимаетъ среднюю часть кривой.

Указанное соотношеніе и есть условіе опалесценціи. Для такихъ растворовъ работа измѣненія концентраціи близка къ нулю и нужны ничтожныя причины, чтобы вызвать мѣстныя нарушенія однородности. Такой постоянной причиной должна быть признана невидимая ни въ какой микроскопъ пыль, отъ которой, какъ показали опыты Спринга, нельзя освободить жидкости ни фильтраціей, ни перегонкой, а только лишь образованіемъ осадка коллоида, увлекающаго пыль. Пока осадка нѣтъ, пылинки образуютъ вокругъ себя въ растворахъ съ малоизмѣняющейся упругостью сферы съ инымъ составомъ, чѣмъ самый растворъ. Какъ коллоиды, такъ и жидкости въ критич. области служатъ такимъ образомъ лишь къ тому, чтобы усилить явленія опалесценціи, свойственныя уже жидкостямъ и до растворенія; они дѣлаютъ болѣе видимыми пылинки. Растворы же сами по себѣ представляютъ полную однородность.

Малое измѣненіе, или даже отсутствіе измѣненія упругости пара съ измѣненіемъ состава, не предвидится правиломъ фазъ, но оно неизбѣжно въ критич. области и отъ этой причины зависятъ, между прочимъ, особенности кривой упругости водорода водородистаго палладія.

М. И. Коноваловъ спрашиваетъ докладчика, не находятся-ли его прекрасныя наблюденія въ связи съ явленіемъ «жидкихъ кристалловъ», наблюденныхъ въ азоксианизолѣ.

Д. П. Коноваловъ отвѣчаетъ, что нѣтъ.

Д. А. Хардинъ по поводу сообщенія Д. П. Коновалова замѣчаетъ, что въ подтвержденіе взгляда докладчика о вліяніи пылинокъ на возникновеніе однородности могутъ служить водные растворы субстантивныхъ азопигментовъ, напр. красная конго и др., относительно которыхъ уже давно высказывалось мнѣніе, что они представляютъ изъ себя растворы, весьма легко въ соприкосновеніи съ волокномъ теряющія свою однородность и отлагающія мало-по малу пигментъ въ твердомъ видѣ. Очевидно, что если предположить, что растворы азопигментовъ являются растворами именно въ состояніи, близкомъ къ максимальной точкѣ границы неоднородности, то явленіе непосредственнаго окрашиванія ими волокна легко объясняется и такіе растворы вѣроятно были бы хорошими объектами для изученія изслѣдуемаго явленія, такъ какъ они будутъ имѣть очень большую область указаннаго докладчикомъ безразличнаго равновѣсія.

М. Г. Кучеровъ по поводу сообщенія Д. П. Коновалова указалъ на близкую связь столь блистательно охарактеризованныхъ докладчикомъ явленій съ тѣми, которыя очень часто составляютъ крайне досадныя затрудненія при попыткахъ извлеченія изъ водныхъ растворовъ веществъ, растворимыхъ и въ такихъ жидкостяхъ, какъ эфиръ, бензинъ и т. под. съ водой несмѣшивающихся растворителей, а именно: образованіе пленокъ и особаго рода въ высшей степени

устойчивыхъ эмульсій. Обыкновенно явленія этого рода находятся въ зависимости отъ опредѣленныхъ химическихъ условій: особенно благопріятнымъ условіемъ для нихъ является, напр., щелочная реакція жидкости. Препятствіемъ къ наступленію подобныхъ затрудненій не служитъ ни разница въ температурахъ опыта, ни даже большое различіе въ удѣльныхъ вѣсахъ воднаго раствора и той жидкости, которой этотъ растворъ обработывается.

Къ тому же порядку явленій должно, повидимому, отнести и случаи образованія такъ наз. «растворимаго» серебра (Кери-Ли).

Д. Х. Завріевъ полагаетъ, что кривая раздѣла двухъ жидкостей должна захватывать всѣ горизонтальныя части кривой упругости пара. Можно было бы думать, что время, въ теченіе котораго происходитъ раздѣленіе слоевъ, быть можетъ настолько велико, что докладчику не всегда его удавалось наблюдать. Область опалесценціи, какъ указалъ докладчику проф. Тамманъ, отчасти быть можетъ должна быть охвачена кривой раздѣла.

Селивановъ, Ф. Ф. «Къ синтезу соединеній, содержащихъ третичный бутиловый радикалъ».

Авторъ примѣнялъ различные синтетическіе методы, чтобы получить соединенія такого рода. Исходнымъ матеріаломъ ему служилъ хлористый третичный бутилъ. До настоящаго времени автору удалось получить третично-бутиланилинъ и третичнобутилпаратолуидинъ. Удачный результатъ зависитъ отъ условій реакціи. Наилучшій выходъ (25 гр. $C_6H_5NH(C_4H_9).HCl$ изъ 50 гр. $(CH_3)_3.C.Cl$ былъ полученъ при 4-хъ мѣсячномъ стояніи смѣси 50 гр. $(CH_3)_3.C.Cl$ и 75 гр. анилина при обыкновенной температурѣ. Третичнобутиланилинъ кипитъ при 204°—205°; уд. в. при $d\,\frac{18^0}{4^0} = 0{,}9273$ (изобутиланилинъ кипитъ 242° (?); уд. в. 0,940). Хлористоводородная соль растворима въ хлороформѣ. При плавленіи она выдѣляетъ газъ (изобутиленъ) и даетъ $C_6H_5NH_2HCl$. Еще получена HBr—соль. Нитрозопродуктъ кристалличенъ. Третичнобутилпаратолуидинъ—масло, кипящее 227°—228°. Его HCl соль не плавится безъ разложенія. Кромѣ двухъ упомянутыхъ соединеній получена еще хлористоводородная соль третичноамиланилина. Кромѣ автора синтезомъ соединеній, содержащихъ третичнобутиловый радикалъ, въ лабораторіи Н. Александрійскаго Института занимается еще и А. Е. Арбузовъ.

И. Л. Кондаковъ замѣчаетъ, что трудность введенія третичныхъ радикаловъ при обмѣнныхъ реакціяхъ въ различныя другія частицы давно отмѣчена различными изслѣдователями.

Въ частности хлористый третичный бутилъ и третичный хлористый амилъ подъ вліяніемъ влажной окиси серебра и спиртовой щелочи даютъ очень мало третичныхъ продуктовъ замѣщенія, а главнымъ образомъ распадаются на углеводороды. Въ гидроароматическомъ ряду наблюдается тоже самое, т. е. невозможно и изъ нихъ получить во многихъ случаяхъ соотвѣтствующихъ третичныхъ производныхъ. Съ другой стороны извѣстно, что хлористый третичный бутилъ и третичный хлористый амилъ подъ вліяніемъ воды даютъ соотвѣтствующіе спирты, а начиная съ третичнаго хлористаго гексила при сходныхъ условіяхъ очень мало получается третичныхъ спиртовъ.

Въ свое время мною было показано, что галоидангидриды третичнаго амиловаго спирта подъ вліяніемъ спиртовой щелочи даютъ значительныя количества эфира.

Далѣе изъ изслѣдованій Нефа и замѣчаній Н. А. Меншуткина ясно, что способность третичныхъ галоидангидридовъ образовать соотвѣтствующія производныя зависитъ отъ условій реакціи и отъ галоида, съ которымъ связанъ третичный радикалъ.

А. Л. Гуревичъ замѣчаетъ: меня удивляетъ, что въ то время, когда у меня хлористый третичный бутилъ, полученный отъ Кальбаума, перегонялся при 55°, у г. Селиванова онъ перегонялся при 51°, причемъ у меня получился чистый продуктъ только въ половинномъ количествѣ, а у г. Селиванова онъ перегонялся весь. Между тѣмъ я получалъ третичный хлористый бутилъ разъ 8—10 отъ Кальбаума и, слѣдовательно, это нельзя объяснить случайностью. Странно, что докладчикъ упускаетъ совершенно изъ виду работы учениковъ профессора М. В. Ненцкаго надъ третичнымъ хлористымъ бутиломъ, между тѣмъ какъ 3/4 соединеній получены или учениками его, или имъ самимъ. Докладчикъ приводитъ, какъ нѣчто странное, что у него изъ третичнаго бутила и анилина получилось тѣло съ той же точкой плавленія, какую имѣло тѣло, полученное изъ изобутила и анилина, между тѣмъ еще Зенковскимъ и Аншютцъ-Бекергоффомъ уже указано, что при синтезѣ изосоединеніе переходитъ въ третичную группу. Если-бы докладчикъ былъ знакомъ съ работами учениковъ Ненцкаго, то онъ бы зналъ про слѣдующіе факты: Рушницкимъ изъ третичнаго хлористаго амила и фенола полученъ амилфенолъ съ точкой плавленія 93°, идентичный же амилфенолъ полученъ Либманомъ. Мною полученъ монобутилфенолъ съ точкой плавленія 97,5° изъ третичнаго хлористаго бутила и фенола, а Либманомъ получено тоже соединеніе изъ изоамиловаго спирта и фенола.

Селивановъ, Ф. Ф. «Къ вопросу о химической природѣ гидратовъ основаній общей формулы $R(OH)_2$.»

Къ настоящему вопросу автора привело наблюденіе надъ растворимостью окиси ртути въ ацетамидѣ. Долго лежавшая окись растворялась очень мало, свѣже осажденная растворялась несравненно лучше, а окись въ моментъ выдѣленія растворялась безъ остатка. Къ тому же разряду принадлежитъ растворимость цѣлаго ряда нерастворимыхъ въ водѣ окисей въ растворахъ сахара, глицерина и др. веществъ. Эти окиси переходятъ въ растворъ лишь въ томъ случаѣ, когда онѣ выдѣлены въ самомъ растворѣ сахара и др., т. е. въ моментъ выдѣленія. Эти факты указываютъ на то, что при дѣйствіи щелочи на растворъ соли сначала образуется не то вещество, съ которымъ мы обыкновенно имѣемъ дѣло.

Какого же характера будутъ соединенія, образующіяся въ первый моментъ дѣйствія щелочи на растворъ соли, представляется весьма интереснымъ. Для нѣкоторыхъ окисей, напр. для окиси ртути, вышеприведенное явленіе можетъ быть объяснено тѣмъ, что первоначально образуется гидратъ $Hg(OH)_2$, который теряетъ воду и даетъ окись состава HgO, нерастворимую въ ацетамидѣ. Для гидратовъ окисей формулы $R(OH)_2$ объяснить явленіе было труднѣе.

Для рѣшенія вопроса авторъ обратилъ главное вниманіе на растворимость гидратовъ окисей. Для гидратовъ окисей Cu, Zn, Cd и др. растворителемъ является водный растворъ амміака. Эти окиси могутъ въ немъ растворяться и снова осаждаться при соблюденіи извѣстныхъ условій. $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ растворяются въ амміакѣ сравнительно мало, но полученный растворъ можетъ быть сгущенъ до значительной концентраціи испареніемъ надъ известью или ѣдкими щелочами. Гидратъ окиси мѣди въ конечномъ результатѣ даетъ кри-

сталлическое вещество состава $CuO.4NH_3.H_2O$, уже ранѣе полученное Малагути и Сарзаномъ изъ основной мѣдной соли хромовой кислоты. Это вещество растворимо въ водѣ (въ небольшомъ количествѣ; въ большомъ разлагается). Существованіе этого вещества и его свойства заставляютъ предположить, что существуютъ гидраты, содержащіе болѣе воды, чѣмъ $Cu(OH)_2$ и что этимъ гидратамъ слѣдуетъ приписать способность растворяться въ растворахъ сахара, глицерина и др. веществъ.

Авторъ дѣлалъ многочисленныя попытки получить водные растворы гидратовъ окисей Cu и Zn, но безъ успѣха. Ему однако удалось получить таковой для гидрата окиси, считавшейся до сего времени почти нерастворимой, именно для гидрата окиси магнія. Дѣйствіемъ воды на металлическій Mg и концентрированіемъ (при извѣстныхъ условіяхъ) полученнаго раствора удалось получать растворы съ сравнительно большимъ содержаніемъ гидрата окиси Mg (до 0,25%).

Такіе растворы при дальнѣйшемъ выпариваніи надъ сѣрной кислотой и ѣдкой щелочью давали игольчатые кристаллы гидрата окиси магнія. Существованіе такихъ растворовъ и особенно ихъ свойства заставляютъ предположить существованіе высшихъ гидратовъ, чѣмъ нормальный гидратъ $Mg(OH)_2$.

Для многихъ гидратовъ формулы $R(OH)_2$ извѣстны высшіе гидраты, напр., для Ba, Sr, Ca (см. слѣдующій докладъ), Be и т. д.; (по Бедекеру) существуетъ даже $Zn(OH)_2H_2O$. Гидраты окисей $R(OH)_2$ способны соединяться не только съ водой, но и съ другими основаніями, напр., со щелочами. Эта способность заставляетъ предположить возможность соединеній гидратовъ окисей между собой и образованія полимерныхъ формъ $[R(OH)_2]_n$.

Обыкновенные нерастворимые въ водѣ гидраты окисей $R(OH)_2$ и представляютъ изъ себя, по всей вѣроятности, полимеры такого рода. Такое предположеніе получаетъ извѣстную долю вѣроятности при разсмотрѣніи способовъ образованія, состава и свойствъ основныхъ солей и особенно основныхъ солей, заключающихъ не одно, а два основанія. Такія соединенія получены въ настоящемъ году Майле съ одной стороны и Рекура съ другой.

Селивановъ, Ф. Ф. „О гидратахъ окиси кальція".

До настоящаго времени извѣстны аморфный и кристаллическій гидраты окиси кальція. Составъ ихъ отвѣчаетъ формулѣ $Ca(OH)_2$. Авторъ нашелъ, что вымораживаніемъ можно значительно сконцентрировать растворъ гидрата окиси кальція. Эта указывало на существованіе высшаго или высшихъ гидратовъ. Автору удалось при помощи вымораживанія получить новый неизвѣстный до сихъ поръ гидратъ состава $Ca(OH)_2 . H_2O$ (0,4114 гр. гидрата дали 0,2533 гр. CaO или 61,27%). Новый гидратъ представляетъ кристаллы съ сильнымъ двоякимъ лучепреломленіемъ. Углекислоты онъ не содержалъ. Авторъ полагаетъ, что существуютъ гидраты еще болѣе богатые водой. Желая выяснить взаимное отношеніе кристаллическаго и аморфнаго гидратовъ $Ca(OH)_2$, авторъ сдѣлалъ нѣсколько опредѣленій растворимости этихъ гидратовъ въ водѣ и слабыхъ сахарныхъ растворахъ. Для этого авторъ приготовлялъ большое количество, свыше 20 гр., кристаллическаго гидрата, выпаривая известковую воду въ пустотѣ. Оба гидрата въ цѣломъ рядѣ опредѣленій дали различную растворимость. Аморфный гидратъ оказался болѣе растворимымъ, чѣмъ кристаллическій. На основаніи этого авторъ полагаетъ, что кристаллическій и аморфный гидраты окиси кальція представляютъ различные химическіе индивидуумы.

Д. П. Коноваловъ по поводу доклада Ф. Ф. Селиванова сдѣлалъ замѣчаніе, что заявленіе докладчика о коллоидальности окиси мѣди въ растворѣ амміака неправильно. Растворъ окиси мѣди въ амміакѣ проводитъ токъ гораздо лучше, чѣмъ растворъ амміака, а слѣдовательно въ немъ содержится неколлоидъ. Гидратъ окиси кальція кристаллическій наблюдался уже многими авторами и описанъ между прочимъ С. Ф. Глинкой.

Ф. Ф. Селивановъ по поводу замѣчанія Д. Коновалова указываетъ, что свойства раствора окиси мѣди въ амміакѣ зависятъ отъ количества амміака, находящагося въ растворѣ. Изъ разбавленныхъ водой растворовъ окись мѣди не проходитъ черезъ перепонку, но она проходитъ черезъ перепонку изъ богатыхъ амміакомъ растворовъ и при діализѣ въ растворъ амміака.

Закрывая засѣданіе, П. Г. Меликовъ предложилъ почетнымъ предсѣдателемъ на слѣдующее засѣданіе М. И. Коновалова.

Соединенное засѣданіе секцій физики и химіи въ аудиторіи химической лабораторіи.

(8 час. вечера).

Предсѣдательствуетъ почетный предсѣдатель Г. А. Тамманъ.

Въ этомъ засѣданіи были сдѣланы слѣдующіе доклады:

Зиловъ, П. А. „Механизмъ вольтова столба“.

Д. П. Коноваловъ по поводу сообщенія П. А. Зилова сдѣлалъ замѣчаніе, что неспособность водорослей развиваться въ водѣ, сохраняемой въ золотыхъ сосудахъ, врядъ-ли можетъ быть приписана присутствію въ растворѣ золота, такъ какъ золото, содержащееся въ естественныхъ водахъ (въ морской водѣ золото опредѣлено количественно) не мѣшаетъ развитію водорослей.

А. А. Яковкинъ указываетъ, что доказательствомъ способности металловъ растворяться въ водныхъ жидкостяхъ можетъ служить тотъ давно извѣстный фактъ, что ртуть испаряется и даетъ съ подвѣшеннымъ надъ ней листкомъ золота амальгаму даже въ томъ случаѣ, если на поверхности ртути налитъ слой воды.

Е. В. Биронъ указываетъ, что раствореніе серебра въ водѣ наблюдалось и количественно опредѣлено химиками Германской Палаты Мѣръ и Вѣсовъ (Physikalisch-Technische Reichs-Anstalt) при изученіи серебрянаго вольтаметра.

А. П. Соколовъ сдѣлалъ замѣчаніе по поводу свободныхъ іоновъ въ растворахъ, что ученіе о свободныхъ іонахъ, почти въ томъ видѣ, какъ оно принимается теперь, развито было впервые Гельмгольцемъ, заключавшимъ объ ихъ полной свободѣ внутри жидкости вслѣдствіе способности послѣдней вести себя совершенно какъ металлъ, подъ дѣйствіемъ электрическихъ силъ. При этомъ всякое движеніе іоновъ опредѣленнаго знака въ одну сторону вызываетъ электрическія силы, противодѣйствующія этому движенію, чѣмъ и объясняется невозможность выдѣленія изъ жидкости одних только іоновъ въ значительномъ количествѣ слабыми силами, напр. разностью осмотическихъ давленій. Указанное свойство жидкостей приводитъ къ заключенію объ отсутствіи между іонами иныхъ силъ (химическихъ), кромѣ электрическихъ.

Н. Н. Бекетовъ замѣчаетъ, что при диффузіи растворовъ солей, не подвергшихся гидролизу, диффундируютъ не іоны, а неразложенныя частицы хлористаго натрія, и только гидролитически разложенныя соли при диффузіи

раздѣляются, и при томъ не на іоны, а на основанія и кислоту (напр. при $Fe_2Cl_6 + nH_2O$). Такимъ образомъ несмотря на то, что по мнѣнію многихъ приверженцевъ электролитической диссоціаціи свободные іоны, какъ обладающіе рззличною скоростью, должны бы были проходить черезъ диффузіонную перепонку въ различномъ количествѣ, этого на самомъ дѣлѣ *не наблюдается*. Во всякомъ случаѣ съ помощью диффузіи нельзя доказывать существованіе свободныхъ іоновъ.

И. А. Каблуковъ по поводу замѣчанія, высказаннаго Н. Н. Бекетовымъ, указалъ на то, что теорія концентраціонныхъ паръ Нернста прекрасно объясняетъ то возраженіе, которое предъявлялось теоріи электролитической диссоціаціи со стороны многихъ, и которое заключается въ томъ, что при существованіи свободныхъ іоновъ, ихъ можно было бы раздѣлить при помощи диффузіи, а между тѣмъ этого не наблюдается. Теорія Нернста вполнѣ ясно и убѣдительно указываетъ причины, по которымъ іоны не могутъ быть раздѣлены диффузіей.

Г. А. Тамманъ указываетъ, что причина споровъ лежитъ въ томъ, что Арреніусъ и Нернстъ, десять лѣтъ тому назадъ, говорили „свободные іоны, freie Ionen“; на самомъ дѣлѣ они не совсѣмъ свободны: они связаны электрическими силами.

В. В. Чепинскій замѣчаетъ, что формула $\frac{RT}{nF} ln \frac{P}{p}$ не оправдывается въ примѣненіи къ электролизу растворовъ двухъ металловъ. Оба металла выдѣляются не въ тѣхъ количественныхъ отношеніяхъ, какія требуются разсчетомъ на основаніи этой формулы даже при электролизѣ слабыми токами. Металлы, какъ показываетъ, напр., работа Тенжера, выдѣляются совсѣмъ не въ томъ порядкѣ, въ какомъ они должны были бы выдѣляться на основаніи упругости растворенія. Такъ при электролизѣ раствора желѣза и никкеля желѣзо выдѣляется раньше, несмотря на свою большую упругость растворенія. Не согласуется съ формулой Нернста и осажденіе латуни изъ растворовъ цинка и мѣди, какъ показываютъ работы Краузона.

А. А. Петровскій говоритъ: кинетическое воззрѣніе на состояніе тѣлъ, находящихся въ растворѣ, влечетъ неизбѣжность существованія толчковъ, которые будутъ временами расщеплять молекулы, образуя свободные іоны.

Условія равновѣсія, выводимыя изъ основныхъ законовъ термодинамики, требуютъ, чтобы концентраціи образующихся веществъ имѣли при установившемся состояніи нѣкоторыя опредѣленныя конечныя величины.

Сопоставляя сказанное, приходимъ къ заключенію, что свободные іоны *могутъ* и *должны* существовать въ растворѣ и притомъ въ опредѣленныхъ количествахъ, зависящихъ отъ природы веществъ, температуры и другихъ условій.

Бекетовъ, Н. Н. обращается со слѣдующими словами:

„Дорогіе товарищи, я позволю себѣ въ краткихъ словахъ обратить ваше вниманіе не только на связь, а прямо на общность цѣлей двухъ отраслей одной и той же науки, т. е. науки, стремящейся къ познанію общихъ свойствъ матеріи, какъ выраженія многообразныхъ формъ энергіи — слѣдствіемъ чего и происходятъ наблюдаемыя нами физико-химическія явленія.

Всѣмъ намъ извѣстно, что по мѣрѣ развитія химіи, т. е. по мѣрѣ разработки настоящихъ научныхъ основъ этой науки, ея методы все болѣе и болѣе

приближаются къ физическимъ методамъ. Съ другой стороны и сама физика, углубляясь все болѣе и болѣе въ познаніе молекулярнаго строенія, доходитъ, наконецъ, и до атомовъ, а слѣдовательно и до химическаго состава. Гдѣ же, спрашивается, граница этихъ двухъ отраслей знанія? Если принять, что химія изучаетъ взаимное отношеніе атомовъ, а физика имѣетъ дѣло только съ частицами, то гдѣ же въ явленіяхъ природы та грань, которая могла бы отдѣлять атомъ отъ сложнаго тѣла, химическую частицу отъ физической? Многочисленные физико-химическіе законы соотношеній между химическимъ составомъ и всѣми физическими свойствами дѣлаютъ необходимымъ и для физиковъ основательное знаніе химіи. Наконецъ самая форма метода изученія физическихъ и химическихъ явленій одна и та же—методъ этотъ есть опытъ, позволяющій изучать явленія при опредѣленныхъ условіяхъ и выражать результаты съ помощью математическаго языка.

Я позволяю себѣ напомнить вамъ эту связь для того, чтобы придти на основаніи сказаннаго къ естественному выводу, что не слѣдуетъ въ интересахъ общихъ задачъ обѣихъ наукъ распредѣлять ихъ изученіе между двумя отдѣленіями, программы и духъ которыхъ не вполнѣ согласуются съ задачами опытныхъ наукъ. Математическое отдѣленіе слишкомъ поглощаетъ умы учащихся и увлекаетъ ихъ въ область отвлеченнаго мышленія, имѣя въ виду изученіе самаго способа мышленія и развивая, конечно, драгоцѣнную способность всякое явленіе, безразлично—будетъ ли оно соціальное или матеріальное—выражать однимъ общимъ математическимъ языкомъ. Отсюда и понятно, что математикъ относится совершенно равнодушно къ существованію мірозданія и въ выраженіи міровыхъ законовъ математическимъ языкомъ видитъ только приложеніе математики, не имѣющее значенія для развитія самаго отвлеченнаго математическаго языка (какъ настоящаго филолога интересуетъ собственно языкъ, а не то, что этимъ языкомъ выражается та или другая литература). Я это говорю къ тому, чтобы указать, что ученикамъ математическаго отдѣленія чужды опытъ и интересъ къ явленіямъ природы.

Что же касается до естественно-историческаго отдѣленія, то его задача есть изученіе біологіи и конкретныхъ явленій въ области природы.

Какъ не интересенъ и не увлекателенъ самъ по себѣ предметъ этихъ познаній, но методъ ихъ пріобрѣтенія и разработки совсѣмъ другой — въ немъ преобладаетъ наблюденіе, которое требуетъ развитія другихъ способностей и изощряетъ умъ въ другомъ направленіи. Химія въ атмосферѣ естествоиспытанія чувствуетъ себя одинокою и какъ бы въ чуждомъ лагерѣ—да и для пониманія собственныхъ задачъ приходится опираться на физику, механику и математику, т. е. ей по необходимости приходится перебираться въ другой лагерь. Постоянное ея мѣсто, какъ и самой физики, въ особомъ отдѣленіи, гдѣ вся программа или весь циклъ наукъ составилъ бы стройное цѣлое. Французы давно уже поняли и давно уже раздѣлили преподаваніе и вообще изученіе всѣхъ наукъ на три группы: 1) наукъ математическихъ (математ., астроном. и механика); 2) физическихъ наукъ (физика и химія), и 3) наукъ естественно-историческихъ. Такимъ образомъ самый смыслъ и методъ наукъ физико-математическаго факультета указываетъ на необходимость раздѣлить его на 3 отдѣленія, но взгляды на группировку, объемъ и вообще на организацію преподаванія могутъ быть различно поняты разными факультетами университетовъ, и потому я предлагаю ходатайствовать передъ Съѣздомъ отъ имени физической и химической

секцій, представляющихъ собраніе представителей всѣхъ русскихъ физиковъ и химиковъ, чтобы Съѣздъ съ своей стороны ходатайствовалъ передъ Мин. Нар. Просв., чтобы немедленно было бы разрѣшено открытіе физико-химическихъ отдѣленій въ тѣхъ университетахъ, которые уже выработали планы и представили ихъ на утвержденіе Министерства, не дожидаясь пересмотра устава россійскихъ университетовъ, а затѣмъ возвратить, согласно Уставу 1863 года, самостоятельность каждаго университета, имѣя въ виду, что и настоящій Уставъ въ принципѣ дозволялъ открывать новыя кафедры при различныхъ университетахъ, хотя бы онѣ не были введены въ другихъ университетахъ, т. е., слѣдовательно, онъ также не требуетъ полнаго тождества преподаванія во всѣхъ университетахъ, какъ это обязательно для средней школы.

И. И. Боргманъ вполнѣ присоединился къ предложенію Н. Н. Бекетова. Онъ полагаетъ, что необходимо должно быть предоставлено студентамъ право избирать извѣстныя группы предметовъ, устанавливаемыя факультетомъ, и въ числѣ этихъ группъ должна быть группа: математика, механика, физика, химія.

А. П. Соколовъ, по поводу предложенія Н. Н. Бекетова о физико-химическомъ отдѣленіи при университетахъ, находитъ ходатайство объ устройствѣ на физико-математическомъ факультетѣ физико-химическаго отдѣла м. б. уже устарѣвшимъ въ виду предстоящаго новаго устава Университета, въ которомъ, можно надѣяться, будетъ полная свобода заниматься любой группой наукъ. Надо только ходатайствовать о введеніи преподаванія физической химіи и объ устройствѣ физико-химическихъ институтовъ.

Ѳ. Ѳ. Петрушевскій считаетъ возможнымъ и весьма полезнымъ образованіе физико-химическаго отдѣленія, кромѣ существующихъ уже въ физико-математическомъ факультетѣ университета. Чтеніе математики, физики и химіи должно быть поставлено въ надлежащіе предѣлы для этого новаго отдѣленія, которое, однако, нѣтъ надобности считать обязательнымъ для всѣхъ университетовъ.

Н. Д. Пильчиковъ, признавая желательнымъ общее преобразованіе факультетскаго преподаванія въ смыслѣ большей свободы въ группировкѣ наукъ, входящихъ въ составъ преподаванія, вполнѣ присоединяется къ предложенію Н. Н. Бекетова, какъ составляющему удоборазрѣшаемый ближайшій шагъ въ этомъ направленіи, между тѣмъ какъ полная ломка существующей системы можетъ оказаться далеко не столь легко осуществимой. Разрѣшеніе университетамъ теперь же устроить у себя физико-химическія отдѣленія, соотвѣтственно выработаннымъ у нихъ планамъ, дастъ возможность устранить наконецъ ту чрезвычайную несообразность, что изученіе экспериментальныхъ методовъ въ ихъ современномъ развитіи совершенно невозможно на физико-математическихъ факультетахъ русскихъ университетовъ.

Предсѣдательствующій Г. А. Тамманъ ставитъ на баллотировку формулу И. И. Боргмана, тождественную съ предложеніемъ Н. Н. Бекетова: ходатайствовать черезъ Съѣздъ о предоставленіи студентамъ права избирать извѣстныя группы предметовъ, установленныя факультетомъ, и въ числѣ этихъ группъ должна быть группа: математика, механика, физика, химія.

Предложеніе принято.

Зелинскій, Н. Д. „О свѣтовыхъ явленіяхъ электрическаго разряда у нѣкоторыхъ органическихъ веществъ при температурѣ жидкаго воздуха“.

Изъ работъ Дьюара было извѣстно, что при температурѣ жидкаго воздуха многія тѣла природы, какъ минеральныя, такъ и органическія, будучи инсоли-

рованы, показываютъ болѣе или менѣе рѣзко выраженную фосфоресценцію. Недавно Дьюаръ и Бекерель замѣтили, что азотнокислый уранъ, брошенный въ жидкій воздухъ, нѣкоторое время свѣтится. Такъ какъ въ препаратахъ урана всегда находится примѣсь радіоактивнаго вещества, то можно было предположить, что свѣченіе урана въ этихъ условіяхъ зависитъ отъ радіоактивныхъ веществъ. Чтобы разрѣшить этотъ вопросъ въ ту или другую сторону, докладчикъ поставилъ рядъ опытовъ съ органическими веществами, химически индивидуальными, опредѣленнаго состава и строенія, присутствія въ которыхъ и слѣдовъ радіоактивныхъ веществъ нельзя было предположить.

Оказалось слѣдующее: не будучи предварительно инсолированы какимъ-либо сильнымъ источникомъ свѣта, нѣкоторыя углеродистыя соединенія, какъ например, метилъ (1) циклогексанонъ (3), циклогептанонъ (суберонъ) и фенхонъ, погруженные въ среду жидкаго воздуха, въ стеклянной запаянной трубкѣ, обнаруживаютъ чрезвычайно отчетливое и характерное свѣченіе, длящееся десятками минутъ. Свѣченіе это сопровождается сильнымъ электрическимъ разрядомъ, который обнаруживается легко и на внѣшней поверхности охлажденной до 190° стеклянной трубки, заключающей данное вещество. Если изъ трубокъ, заключающихъ вещество, выкачать воздухъ до катоднаго разрѣженія, то явленіе разряда выступаетъ еще рѣзче и сильнѣе. Интересно, что ни камфора, ни пулегонъ, изомерные фенхону ($C_{10}H_{16}O$) этого, впервые наблюденнаго мной, явленія не даютъ. Присутствіе группы кетонной не играетъ здѣсь выдающейся роли, такъ какъ многіе кетоны, а въ томъ числѣ и ментонъ, нашего явленія не показываютъ. Изъ другихъ соединеній, дающихъ данное явленіе, упомяну о виноградной кислотѣ, сегнетовой соли, кумаринѣ, терпингидратѣ, хлористоводородномъ анилинѣ, но послѣднія изъ этихъ соединеній обладаютъ слабо выраженнымъ сѣченіемъ; такимъ же весьма слабымъ сѣченіемъ съ періодическими, раздѣленными большимъ промежуткомъ времени, вспышками обладаетъ ацетофенонъ.

Вообще только немногія вещества изъ цѣлаго ряда изслѣдованныхъ въ этомъ отношеніи соединеній обладаютъ вышеуказаннымъ свойствомъ.

Автора интересуетъ вопросъ поскольку это явленіе находится въ связи съ химической природой вещества, съ его составомъ и строеніемъ.

Что эти излученія не имѣютъ ничего общаго съ катодными лучами — это явствуетъ изъ ихъ отношенія къ магнитному полю, которое ихъ не отклоняетъ.

Кистяковскій, В. А. «Разборъ возраженій на теорію электролитической диссоціаціи».

Русское Химическое Общество [1]) по предложенію проф. Д. П. Коновалова поручило мнѣ сдѣлать: «Рабзоръ возраженій на теорію электролитической диссоціаціи». Возраженія разбирать въ данномъ случаѣ я могу только ихъ опровергая, такъ какъ принадлежу къ сторонникамъ этой сравнительно новой теоріи и думаю, и убѣжденъ, что она имѣетъ громадное значеніе не только сама по себѣ, но и какъ передовой гонецъ тѣхъ новыхъ идей, того новаго направленія въ химіи, которымъ мы обязаны Вантъ-Гоффу, Нернсту, Оствальду, Аррениусу и другимъ дѣятелямъ юной теоретической химіи.

---

[1]) Химическое отдѣленіе состоящаго при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ Физико-Химическаго Общества.

*

Сто съ лишнимъ лѣтъ тому назадъ Кантъ въ «Метафизическихъ началахъ естествознанія» не хотѣлъ признать химію наукой, онъ ее назвалъ собраніемъ правилъ. Милостивыя государыни и милостивые государи, процессъ превращенія химіи въ точную науку начался съ Лавуазье. Второй грандіозный шагъ впередъ былъ: строго-количественная дефинировка понятій атомъ и молекула (Авогадро-Канницаро и Жераръ). На этой почвѣ выросло гармоническое зданіе современной органической химіи. Наконецъ, теперь мы переживаемъ періодъ, когда поставлена задача проводить по всей химіи тѣ общіе принципы, которые легли въ основу современныхъ точныхъ наукъ. Мнѣ только стоитъ прибавить къ упомянутымъ именамъ громкія имена Ле-Шателье и Розебума, чтобы подчеркнуть то, что я подразумѣваю въ словахъ: «проводить въ химіи принципы точныхъ наукъ»...

Дѣло идетъ, конечно, прежде всего о численномъ выраженіи изучаемыхъ зависимостей для различныхъ свойствъ веществъ и слѣдовательно и самихъ свойствъ...

Переходя къ нашей теоріи, скажемъ, что она даетъ численное выраженіе тому, о чемъ раньше говорилось неопредѣленно-отграниченными терминами, въ родѣ слабый, умѣренный, средній, большой, очень большой и т. п. Вспомнимъ хотя бы кислоты! Благодаря Оствальдовскимъ коэффиціентамъ въ настоящее время мы можемъ не только качественно отличить крѣпость [1]) сѣрной кислоты отъ фосфорной, какъ то было раньше, но, выражая это свойство строго количественно, отличить даже такія кислоты, какъ пропіоновая и уксусная.

Теорія электролитической диссоціаціи или іонизаціи установила также численныя зависимости тамъ, гдѣ раньше существовали только неопредѣленно выраженныя догадки. Еще Бертело и Пеанъ де Сенъ Жиль въ своей знаменитой работѣ надъ этерификаціей приходятъ къ заключенію о существованіи соотношенія между проводимостью электролитовъ и двойнымъ обмѣномъ. Къ болѣе опредѣленнымъ выводамъ приходитъ нашъ соотечественникъ Каяндеръ, превосходныя работы котораго обратили на себя вниманіе только въ послѣднее время (Нернстъ и ученики Арреніуса). Но все-таки должно сказать, что численныя зависимости или то, что мы называемъ обобщенія, даны въ этой области только теоріей электролитической диссоціаціи. Здѣсь мы не будемъ перечислять дальше новыхъ зависимостей, установленныхъ теоріей свободныхъ іоновъ; я имѣлъ честь говорить о нихъ въ рѣчи, читанной въ 1897 году въ соединенномъ собраніи Физико-Химическаго Общества, напечатанной въ «Электротехническомъ вѣстникѣ». Я думаю, что именно эту сторону обобщеній Арреніуса имѣлъ въ виду проф. Д. П. Коноваловъ, когда написалъ въ 1892 году въ своей статьѣ «Объ электропроводности растворовъ»: «Нужно отдать справедливость этой теоріи: она представляетъ характеръ настоящей теоріи».

Раньше чѣмъ приступить къ разбору возраженій, я позволю себѣ по существу раздѣлить ихъ на два отдѣла: на возраженія противъ менѣе цѣнной части обобщеній Арреніуса, противъ того, что можетъ быть названо гипотезой, т. е. связано съ нашимъ представленіемъ о молекулахъ, какъ о чемъ то веществен-

---

[1]) Мы примѣняемъ здѣсь этотъ терминъ вмѣсто, быть можетъ, болѣе употребительнаго «жадность», ибо терминъ крѣпость кислоты, какъ онъ понимался раньше, т. е. концентрація, въ настоящее время долженъ быть оставленъ, а тогда терминъ крѣпость является отлично характернымъ для нашихъ цѣлей.

номъ (Dingbegriff), и на другую часть, трактующую о соотношеніяхъ, открытыхъ новой теоріей, научно цѣнную часть.

Я начну съ разбора предположенія, которое высказывается нѣкоторыми авторами [1]): будто гипотеза свободныхъ іоновъ противорѣчитъ нашимъ основнымъ представленіямъ о веществѣ и энергіи. Посмотримъ, что на самомъ дѣлѣ получается? Разберемъ простѣйшій процессъ образованія хлористаго цинка ($ZnCl_2$) въ электролитической ячейкѣ. Съ одной стороны въ растворъ электролита погруженъ цинкъ, съ другой надъ электролитомъ находится въ колоколѣ хлоръ; чтобы вызвать образованіе хлористаго цинка, нужно цинкъ соединить проводникомъ съ платинированной платиновой пластинкой, погруженной частью въ электролитъ, частью въ находящійся надъ электролитомъ хлоръ. При этомъ сейчасъ же начинается процессъ образованія хлористаго цинка, а въ проводникѣ получается гальваническій токъ. Я не могу не подчеркнуть этого момента, не обратить вашего вниманія на его важность для всѣхъ электрохимическихъ теорій, а слѣдовательно и для теоріи Арреніуса, т. е. я укажу здѣсь на несомнѣнную связь химическаго превращенія и появленія свободнаго электричества. Процессъ образованія хлористаго цинка общеизвѣстенъ! Спрашивается, откуда-же берется электричество при этомъ процессѣ? На этотъ вопросъ даетъ слѣдующій отвѣтъ физика: платина и цинкъ обладаютъ запасомъ нейтральныхъ частицъ электричества, состоящихъ по новымъ воззрѣніямъ изъ положительныхъ и отрицательныхъ электроновъ; въ условіяхъ опыта съ платины на проводникъ переходитъ положительное электричество, а съ цинка отрицательное. Слѣдовательно, остающіяся на платинѣ свободное отрицательное электричество, а на цинкѣ положительное, должны тоже куда-нибудь уходить (иначе накопятся на электродахъ колоссальныя количества электричествъ). Существованіе тока въ электролитѣ выясняетъ дѣло. Положительное электричество съ цинка и отрицательное съ платины переходятъ въ электролитъ. Одновременно съ ними и въ строго количественной (по закону Фарадея) зависимости переходятъ въ электролитъ цинкъ—тамъ, гдѣ положительное электричество, и хлоръ—тамъ, гдѣ отрицательное электричество. Можно-ли допустить независимость обоихъ явленій? Строго-количественная связь между цинкомъ и хлоромъ съ одной стороны и электричествомъ съ другой принуждаетъ насъ признать, что вещество и электричество переходятъ вмѣстѣ, т. е. цинкъ въ видѣ іона цинка ($\overset{++}{Zn}$) съ двумя положительными электронами и хлоръ въ видѣ іона хлора ($\overset{-}{Cl}$) съ отрицательнымъ электрономъ, при чемъ на одинъ атомъ цинка всегда приходится два атома хлора. Переходя въ растворъ, іоны цинка и хлора образуютъ нейтральную молекулу по уравненію:

$$\overset{++}{Zn} + 2\overset{-}{Cl} \rightleftarrows ZnCl_2 + 2 (\oplus)(\ominus)$$

Итакъ, въ извѣстный моментъ мы должны признать существованіе свобод-

[1]) Изъ возражавшихъ противъ теоріи имена многихъ приводить уже теперь не имѣетъ смысла, ибо они перешли на сторону ея приверженцевъ. Въ моей статьѣ имѣю я въ виду главнымъ образомъ Каленберга, отчасти Траубе и Вырубова, а также Д. П. Коновалова.

ныхъ іоновъ, иначе намъ непонятенъ будетъ законъ Фарадея. Я не стану здѣсь приводить аналогичныхъ же разборовъ явленій электропроводности растворовъ, разложенія электролитовъ токомъ, они извѣстны изъ работъ проф. Оствальда и всѣ они приводятъ къ выводу, что при примѣненіи принципа сохраненія электричества должно признать въ электролитѣ хотя бы ничтожное количество свободныхъ іоновъ. Достаточно вспомнить, что еще задолго до обнародованія теоріи электролитической диссоціаціи, Клаузіусъ, чтобы объяснить прохожденіе токовъ очень слабаго напряженія черезъ растворъ электролита, пришелъ къ необходимости признать свободные іоны. Итакъ *свободный іонъ не противорѣчитъ нашимъ основнымъ представленіямъ, наоборотъ нужно или отказаться отъ одного изъ цѣнныхъ основныхъ положеній современной физики или признать существованіе свободныхъ іоновъ хотя бы въ ничтожномъ количествѣ.* Все дѣло теперь сводится къ относительному количеству свободныхъ іоновъ, которое намъ нужно признать. Этотъ вопросъ рѣшается строго теоретическимъ путемъ. Онъ долженъ быть поставленъ такъ: *какое относительное количество свободныхъ іоновъ нужно признать въ электролитическихъ растворахъ, чтобы простѣйшимъ образомъ описать наблюдаемыя явленія?* Этотъ вопросъ былъ поставленъ Арреніусомъ и отвѣтъ на него: теорія электролитической диссоціаціи.

Такимъ образомъ мы переходимъ къ разбору возраженій противъ самой іонной теоріи. Я начну съ не водныхъ и не спиртовыхъ растворовъ электролитовъ. Противники теоріи выставляютъ ихъ свойства какъ сильнѣйшій аргументъ противъ теоріи. Позволю себѣ упомянуть, что инціатива въ изслѣдованіи этой области по истинѣ принадлежитъ русскимъ химикамъ. Я напомню изслѣдованія Г. Г. Густавсона, напечатанныя въ 1873 году, въ которыхъ изучены нѣкоторыя превращенія, происходящія между органическими соединеніями и соединеніями стоящими, по ихъ свойствамъ на границѣ солеобразныхъ, какъ напримѣръ четыреххлорное олово. Превращенія эти совершаются очень медленно даже при 125°, т. е. ясно идутъ не іоннымъ порядкомъ реакцій двойного обмѣна. Эти факты въ связи съ извѣстными свойствами четыреххлорнаго олова говорятъ въ пользу теоріи электролитической диссоціаціи.

Изъ работъ, появившихся послѣ іонной теоріи, прежде всего нужно упомянуть работу И. А. Каблукова въ 1889 году надъ проводимостью растворовъ соляной кислоты въ органическихъ растворителяхъ, затѣмъ изслѣдованія Д. П. Коновалова, начатыя печатаніемъ въ 1892 и вслѣдъ затѣмъ идетъ рядъ работъ надъ электропроводностью въ различныхъ растворителяхъ, принадлежащихъ Карарѣ, Заниновичу, Тессарину, Кади, Дютуа и Фридерихсу, Каленбергу и Линкольну, Эйлеру, Толлочко, Вальдену, Шредеру и наконецъ замѣчательныя изслѣдованія Франклина и Крауса надъ растворами въ аммiакѣ и выдающаяся по своей полнотѣ и захватывающему интересу работа Вальдена и Центнершвера надъ растворами въ сѣрнистомъ ангидридѣ, а также красивое по своимъ бьющимъ въ глаза фактамъ, согласнымъ съ теоріей электролитической диссоціаціи, изслѣдованіе Центнершвера надъ растворами въ жидкомъ ціанѣ и водородистомъ ціанѣ. Прежде всего я остановлюсь на замѣчаніи Каленберга о непримѣнимости іонной теоріи къ не воднымъ и не спиртовымъ растворамъ. Просматривая всѣ выше упомянутыя работы, я ни въ одной изъ нихъ не нашелъ данныхъ, *достаточныхъ для полнаго и систематическаго примѣненія теоріи*

электролитической диссоціаціи. Основное положеніе іонной теоріи, что эквивалентная электропроводность Λ опредѣляется слѣдующимъ равенствомъ:

$$\Lambda = \alpha\, F(\overset{+}{u} + \overset{-}{u})$$

и для очень разбавленныхъ растворовъ (практически для 0,00001 нормальныхъ, теоретически для безконечно разбавленныхъ)

$$\Lambda_{\infty} = F\,(\overset{+}{u} + \overset{-}{u});$$

отсюда дѣленіемъ перваго равенства на второе вычисляется

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

гдѣ α — степень электролитической диссоціаціи; F фарадеевская константа (96610 кулонъ по новѣйшимъ опредѣленіямъ Рихардса), $\overset{+}{u}$ и $\overset{-}{u}$ абсолютныя скорости переноса іоновъ, выраженныя въ сантиметрахъ въ секунду (обычное обозначеніе *u* и *v* неудобно, ибо *v* принято для скорости вообще). Слѣдовательно, чтобы изъ эквивалентной электропроводности вычислять степень электролитической диссоціаціи, нужно прежде всего доказать, что $\overset{+}{u}$ и $\overset{-}{u}$, т. е. скорости переноса іоновъ, остаются неизмѣнными съ измѣненіемъ концентраціи растворовъ. Интересно было бы хотя бы въ самыхъ общихъ чертахъ доказать, что по мѣрѣ разбавленія растворовъ составъ веществъ, проводящихъ токъ, не мѣняется. Для водныхъ растворовъ, какъ извѣстно, мы имѣемъ классическія изслѣдованія Гитторфа, рѣшающія этотъ вопросъ. И для нихъ даже во многихъ случаяхъ (проф. Янъ полагаетъ, что во всѣхъ случаяхъ) наблюдается измѣненіе состава іоновъ и скоростей переноса. Я напомню хотя бы общеизвѣстный фактъ съ іодистымъ кадміемъ. Двойныя частицы его по мѣрѣ разбавленія распадаются на простыя и іоны типа $\overset{=}{Cd_2J_4}$ или $\overset{=}{Cd_4J_6}$ и т. п. на іоны $\overset{++}{Cd}$ и $\overset{-}{J}$. Очевидно, необходимо и для не водныхъ растворовъ продѣлать хотя бы интересный опытъ Лоджа, гдѣ съ катетометромъ въ рукахъ по перемѣщенію пограничной плоскости слѣдятъ за движеніемъ подъ вліяніемъ тока окрашенныхъ іоновъ. Пока такіе опыты не сдѣланы, можно оставаться только на почвѣ гипотезъ о составѣ іоновъ въ не водныхъ и не спиртовыхъ растворахъ. Для растворовъ этиловаго спирта опредѣленія переносовъ іоновъ сдѣланы Гитторфомъ и Ленцомъ. Чтобы не быть голословнымъ, я укажу на возможныя объясненія даже такихъ фактовъ, которые при первомъ съ ними знакомствѣ какъ бы совершенно не вяжутся съ нашей теоріей. Д. П. Коноваловъ при изслѣдованіи смѣсей анилиновъ и предѣльныхъ кислотъ жирнаго ряда нашелъ почти полное исчезаніе электропроводности въ слабыхъ растворахъ какъ кислотъ, такъ и анилиновъ. Достаточно для объясненія этого факта предположить, что проводящимъ веществомъ является соединеніе солеобразнаго типа $(C_2H_3O_2 \mid HNH_2C_6H_5)_n$, и что оно въ простѣйшемъ случаѣ въ избыткѣ кислоты и анилина диссоціируетъ на не проводящія токъ вещества, хотя бы по равенству

$$C_2H_3O.HO.H_2N.C_6H_5 = C_2H_3OHNC_6H_5 + H_2O$$

т. е. на анилидъ и воду [1]). Неудивительно, что въ такомъ случаѣ и безъ того ничтожно малая электропроводность исчезаетъ окончательно въ слабыхъ растворахъ.

Не могу не прибавить, что даже такіе замѣчательно своеобразные факты, какъ открытые Вальденомъ и Центнершверомъ для растворовъ въ жидкомъ сѣрнистомъ ангидридѣ, на что указано самими изслѣдователями, могутъ быть объяснены образованіемъ комплексныхъ молекулъ. Здѣсь напрашивается одна аналогія, на которой я нисколько не буду настаивать, какъ на чемъ-либо доказанномъ, но она очень заманчива. Сѣрнистый ангидридъ образуетъ съ водой кислоту по тому же типу, какъ четыреххлорная платина $H_2 \left| {O \atop SO_2} \right.$ и $H_2 \left| {O \atop PtCl_4} \right.$; нельзя ли по аналогіи признать, что съ одноэквивалентными солями MR онъ даетъ соединенія общаго типа $Me_2 \left| {R_2 \atop SO_2} \right.$, подобно извѣстнымъ соединеніямъ четыреххлорной платины $Me_2 \left| {R_2 \atop PtCl_4} \right.$. Очевидно, что тогда *i*, т. е. относительное число молекулъ растворееннаго вещества для растворовъ не электролитовъ, не дающихъ электролитическихъ молекулъ, будетъ нормальнымъ, т. е. равнымъ единицѣ. Для мало іонизированныхъ растворовъ электролитовъ *i* будетъ мало отличаться отъ 0,5 (возрастая въ очень разб. раств. до 1,5), въ случаѣ же образованія двойныхъ молекулъ близко къ 0,25 (возрастая съ разбавленіемъ). Для сильныхъ электролитовъ *i* будетъ около 1,5, при чемъ съ разбавленіемъ будетъ или увеличиваться, приближаясь къ 1,5, или уменьшаться, если молекула $Me_2 \left| {R_2 \atop SO_2} \right.$ съ разбавленіемъ распадается. Всѣ эти случаи наблюдены проф. П. Вальденомъ и Центнершверомъ. Привожу таблицу характерныхъ случаевъ для *i* неэлектролитовъ и электролитовъ изъ работы упомянутыхъ ученыхъ.

Неэлектролиты въ SO_2.

Концентрація. / Названіе.	норм.	1/2 норм.	1/4 норм.	1/8 норм.
Толуолъ	1,03	0,98	—	—
Нафталинъ	0,98	0,99	1,05	—
Ацетанилидъ	0,98	—	—	—
Трифенилметанъ	0,93	0,94	0,93	—
Изобутиловый эфиръ винной кислоты	1,05	1,05	1,02	1,02

[1]) По частнымъ свѣдѣніямъ при долгомъ стояніи растворовъ анилина въ уксусной кислотѣ изъ нихъ кристаллизуется анилидъ; не найдя соотвѣтствующихъ указаній въ литературѣ, не могу на этомъ фактѣ настаивать.

Характерные случаи для неэлектролитовъ.

Концентрація въ норм. / Названіе.	1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$
1) KJ.	0,42	0,55	0,63	0,74	0,86
2) RbJ.	0,41	0,49	0,60	0,68	0,71
7) $N(CH_3)H_3Cl$	0,28	0,38	0,49	0,62	0,81
8) $N(CH_3)_2H_2Cl$.	0,87	0,79	0,76	0,82	0,86
9) $N(CH_3)_3HCl$	1,12	1,00	1,05	1,03	1,02
10) $N(CH_3)_4Cl$	1,30	1,10	1,01	0,97	0,95
18) $S(CH_3)_3J$	0,84	0,97	1,03	1,06	1,08

Обратимся къ воднымъ растворамъ. Прежде всего замѣтимъ, что только для очень разбавленныхъ растворовъ факты, выведенные по теоріи Аррениуса, строго точны и что въ обыденныхъ концентраціяхъ отъ $1^0/_0$ до $10^0/_0$ можно ожидать только приблизительной ихъ примѣнимости и слѣдовательно могутъ наблюдаться отдѣльные факты, гдѣ отступленія затемняютъ самый законъ. Такія отступленія, при дальнѣйшемъ развитіи теоріи, получаютъ свое естественное объясненіе, но ими, понятно, пользуются противники теоріи.

Каленбергъ, напримѣръ, утверждаетъ, что по мѣрѣ нахожденія фактовъ число такихъ отступленій отъ теоріи электролитической диссоціаціи увеличилось. Онъ не приводитъ никакихъ новыхъ данныхъ въ доказательство своему положенію. Я же позволю себѣ напомнить нѣсколько интересныхъ эпизодовъ, не подтверждающихъ заявленіе Каленберга.

На съѣздѣ «Британской ассоціаціи» въ 1890 году Пиккерингъ представилъ тщательныя наблюденія надъ замерзаніемъ слабыхъ растворовъ сѣрной кислоты и утверждалъ, будто его данныя противорѣчатъ теоріи электролитической диссоціаціи. Аррениусъ вычислилъ температуры замерзанія этихъ растворовъ по формулѣ $\Delta t = \frac{1{,}90}{V} \frac{(1+2\alpha)}{}$, гдѣ α вычислялось изъ данныхъ Кольрауша для электропроводности, V — объемъ раствореннаго вещества (величина, обратная концентраціи). Въ нижеприведенной таблицѣ нами взято нѣсколько данныхъ изъ таблицы Аррениуса: во второмъ и третьемъ столбцахъ наблюденія Пиккеринга, а въ четвертомъ разсчитанныя Аррениусомъ; величины тѣ и другія показываютъ, на сколько градусовъ ниже нуля замерзаютъ указаннаго процентнаго состава растворы сѣрной кислоты.

$^0/_0 H_2SO_4$.	Наблюденія Пиккеринга.		Вычисленія Аррениуса.
1,024	0,417	0,412	0,416
0,7138	0,297	0,294	0,298
0,3562	0,160	0,155	0,155
0,1539	0,067	0,072	0,072
0,0771	0,038	0,035	0,038
0,0264	0,016	0,014	0,014

Я не думаю, что такое совпаденіе данныхъ опытовъ, произведенныхъ противникомъ теоріи, съ разсчетомъ можно было бы признать простой случайностью.

Второй эпизодъ еще интереснѣе! Противники теоріи электролитической диссоціаціи приводили, какъ примѣръ того, что теорія не совпадаетъ съ фактами, данныя Рауля надъ замерзаніемъ для очень разбавленныхъ растворовъ. Защитники полагали, что при своихъ первоначальныхъ опытахъ Рауль не ставилъ себѣ цѣлью степень точности опытовъ (тысячная доля градуса), необходимую для провѣрки законовъ въ очень разбавленныхъ растворахъ. Въ дѣло вмѣшался самъ Рауль. Онъ повторилъ свои опыты съ необходимыми предосторожностями и вотъ ниже таблица величинъ *i* для очень разбавленныхъ растворовъ. Въ третьемъ столбцѣ величины, найденныя Раулемъ, въ четвертомъ вычисленныя изъ опытовъ Кольрауша надъ электропроводностью. Для сахара *i*, т. е. относительное число молекулъ, очевидно равно единицѣ, ибо растворы сахара не проводятъ замѣтно гальваническаго тока [1]):

Названіе.	Число граммъ въ 100 граммъ воды.	*i* (Рауль).	*i* (Кольраушъ).
Тростниковый	2,23	1,002	1,000
сахаръ.	0,97	0,995	1,000
Хлористый	0,341	1,89	1,87
натрій.	0,151	1,94	1,90
Хлористый	0,436	1,84	1,88
калій.	0,2171	1,90	1,91

[1]) При этихъ разсчетахъ *i* мы приняли молекулярное пониженіе для воды равнымъ 1,88. Это число, согласно новѣйшимъ даннымъ, точнѣе числа 1,90, съ которымъ велись вычисленія въ первое время появленія теоріи.

Такимъ образомъ новыя данныя Рауля совпали съ данными Абегга и Лоомиса и Рауль перешелъ въ лагерь сторонниковъ теоріи электролитической диссоціаціи.

Въ дополненіе къ подобнымъ фактамъ напомню инцидентъ съ предсказаніемъ величины для электропроводности очень чистой воды, которая почти была достигнута Кольраушемъ и привлекла на сторону нашей теоріи этого выдающагося эмпирика.

Пожалуй, можно еще здѣсь упомянуть о моей работѣ надъ скоростями переноса іоновъ комплексныхъ солей. Благодаря ей, какъ это признано въ учебникѣ электрохиміи Яна, а также часто цитируется въ отдѣльныхъ изслѣдованіяхъ, законъ Кольрауша Гитторфа, который примѣняется только къ простымъ солямъ, получилъ, въ противность тому, какъ думали до появленія теоріи электролитической диссоціаціи, значеніе у н и в е р с а л ь н а г о закона. Я показалъ, что этотъ законъ не примѣнимъ въ случаяхъ сложныхъ солей только къ крѣпкимъ растворамъ, ибо эти сложныя соли въ крѣпкихъ растворахъ диссоціируютъ, образуя разнообразные іоны. Напримѣръ K_4FeCy_6 даетъ $\overset{+}{K} \mid \overset{-}{K_3FeCy_6}$; $\overset{++}{K,K} \mid \overset{--}{K_2FeCy_6}$; $\overset{+++}{K,K,K} \mid \overset{---}{KFeCy_6}$ и т. п. Изслѣдуя разбавленные растворы, мы попадаемъ въ область простѣйшей электролитической диссоціаціи, т. е. по типу $\overset{++++}{K,K,K,K} \mid \overset{4(-)}{FeCy_6}$ и наши законы, какъ-бы не дѣйствовавшіе въ усложненныхъ побочными обстоятельствами областяхъ, выплываютъ снова на поверхность явленія во всей ихъ грандіозной простотѣ.

Обратимся теперь къ отступленіямъ отъ теоріи, къ той области, гдѣ теорія представляетъ наибольшій интересъ, ибо тамъ лежитъ ея будущность. Каленбергъ выступаетъ съ грознымъ рядомъ данныхъ для сульфатовъ, которыя при первомъ взглядѣ противорѣчатъ іонной теоріи (фактъ, извѣстный уже въ 1887 году). Лѣтъ двѣнадцать тому назадъ мной былъ затронутъ вопросъ объ отступленіяхъ отъ теоріи Аррениуса, именно въ 1890 году въ работѣ, напечатанной, къ сожалѣнію, только на нѣмецкомъ языкѣ, я указалъ, что все дѣло сводится съ одной стороны къ удвоенію молекулъ, съ другой къ вліянію растворителя. Для рѣшенія, существуютъ ли двойныя молекулы въ растворѣ данной соли, я предложилъ два метода. Основаніе перваго изъ нихъ—это постоянство или измѣняемость скоростей переноса іоновъ съ концентраціей. Измѣняемость указываетъ на существованіе въ растворѣ электролита двойныхъ молекулъ. Второй методъ я поясню прямо цитатой изъ моей работы: «на самомъ дѣлѣ, если молекулы (вещества) обладаютъ способностью съ иными (по составу) молекулами образовать комплексы, должно придти къ выводу, что такое вещество образуетъ комплексы и изъ своихъ собственныхъ молекулъ». Примѣняя эти разсужденія къ разнаго рода измѣненіямъ скоростей переноса іоновъ, я тогда предсказалъ возможность существованія комплексныхъ катіоновъ, и именно для азотнокислаго серебра эти комплексные катіоны были открыты десять лѣтъ спустя Абеггомъ и Гельвигомъ и ими было указано на предугаданность этихъ катіоновъ.

Очевидно, что методу, давшему возможность нѣчто предсказать, можно довѣриться. Какой же отвѣтъ даетъ этотъ методъ для сульфатовъ типа $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$ и т. д.? Извѣстны великолѣпныя двойныя соли типа $Me_2Zn(SO_4)_2+6H_2O$, а наблюденія надъ скоростями переноса іоновъ указываютъ на измѣненіе этихъ скоростей съ концентраціей, вызываемыя образованіемъ

комплекснаго аніона, т. е. по типу: $\overset{+}{Me}, \overset{+}{Me} \mid \overset{-}{Zn}(\overset{-}{SO_4})_2$. Сравнительно малая измѣняемость переносовъ іоновъ для растворовъ при переходѣ отъ нормальной до двухнормальной концентраціи указываетъ, что іонизированная часть тутъ состоитъ главнымъ образомъ изъ простыхъ іоновъ, тогда какъ не іонизированная можетъ состоять по преимуществу изъ двойныхъ молекулъ. Такое соображеніе навело меня на мысль сдѣлать разсчетъ согласно этому предположенію для i. Формула для i будетъ $i = \frac{1-\alpha}{2} + 2\alpha$, т. е. $i = \frac{1}{2}(1 + 3\alpha)$. Величины для α взяты мной изъ электропроводностей у Кольрауша для 18°. Я не пользовался данными Календерга для электропроводности при 100°, онѣ очень не однородны для разныхъ солей, что навѣрно связано съ гидролитической диссоціаціей; для 0° же градусовъ данныя Календерга приведутъ къ тѣмъ же величинамъ для i, какъ и Кольраушевскія, если ихъ экстраполировать до тѣхъ разбавленій, съ которыми работалъ Кольраушъ.

Названіе соли.	Концентрація растворовъ въ нормальной.	i изъ опытовъ Календерга надъ температ. замерзанія.	i изъ данныхъ Кольрауша надъ электропроводностью.	i изъ опытовъ Календерга надъ температурой кипѣнія растворовъ.
$CuSO_4$	1	1,00	0,84	0,80
	2	1,08	0,76	0,70
$ZnSO_4$	1	1,00	0,86	0,80
	2	0,93	0,79	0,80
$CdSO_4$	1	0,95	0,82	0,80
	2	0,95	0,73	0,70
$MgSO_4$	1	1,10	0,90	0,74
	2	1,00	0,80	0,70

Не придавая большого количественнаго значенія полученному уже значительному приближенію величинъ, наблюденныхъ для i и вычисленныхъ изъ электропроводности, я ихъ привелъ, какъ качественное доказательство тому, что и здѣсь наша теорія не отказываетъ въ возможности толковать явленія и что дѣло времени найти точные методы для разсчета числа сложныхъ молекулъ и іоновъ въ растворѣ, а, быть можетъ, также ввести въ разсчетъ и тѣ вліянія, которыя оказываютъ іоны другъ на друга, на что такъ опредѣленно указываетъ въ своихъ послѣднихъ работахъ Нернстъ.

Одно изъ самыхъ серьезныхъ возраженій противъ іонной теоріи — это непримѣнимость закона Оствальда къ сильнымъ электролитамъ. Нужно сказать,

что Банкрофтъ далъ эмпирическій законъ для вычисленія измѣняемости электропроводности съ концентраціей:

$$K = \frac{C_i^{2-f(k)}}{C_s}$$

Для слабыхъ электролитовъ $f(k)$ дѣлается равнымъ нулю и законъ Банкрофта превращается въ законъ Оствальда $K = \frac{C_i^2}{C_s}$, гдѣ K постоянная величина, C_i— концентрація іоновъ, а C_s— концентрація не диссоціированной части. Быть можетъ вопросъ времени, принявъ во вниманіе вышеприведенныя соображенія о вліяніи въ растворѣ іоновъ на іоны же, добиться теоретическаго вывода $f(k)$.

Дальше я только по обязанности докладчика упоминаю о цѣломъ рядѣ требованій, которыя Каленбергъ предъявляетъ къ іонной теоріи и на которыя теорія іоновъ, быть можетъ, не будетъ резонировать (давать отзвукъ), ибо всякая теорія объясняетъ только ограниченное число разнородныхъ явленій...

Прежде всего странное требованіе, чтобы теорія строго описывала свойства растворовъ обыкновенной концентраціи, а не разбавленныхъ растворовъ, дальше въ такомъ же родѣ, чтобы она объясняла характеръ осадковъ на электродахъ, т. е. ихъ компактность или разсыпчатость и т. п., чтобы она дала новыя методы для химическаго анализа, а не только разъясняла бы намъ старые...

Разработка вопроса начинается съ простѣйшихъ случаевъ и такими оказались разбавленные растворы!

На такого же рода возраженія Каленберга о томъ, что во многіе учебники теорія іоновъ еще не введена, я могу въ свою очередь указать на близкій намъ всѣмъ учебникъ Н. А. Меншуткина аналитической химіи, который можетъ свидѣтельствовать о необходимости вводить въ учебники іонную теорію.

Каленбергъ только слегка касается теоріи Нернста, т. е. одной изъ областей, гдѣ іонная теорія дала полное описаніе явленіямъ, которыя сто лѣтъ были задачей для ученыхъ. Здѣсь интересно привести замѣчаніе противника іонной теоріи ученика Пела. Вотъ что пишетъ Куэттъ во французскомъ „Журналѣ для физики": „Несмотря на ея чрезмѣрную смѣлость, эта теорія передаетъ замѣчательно точно картину явленій". Мнѣ думается, что эта фраза, написанная послѣ того, какъ Куэттъ получилъ опытно вычисленныя теоретически по Нернсту величины для изслѣдуемыхъ имъ концентраціонныхъ цѣпей, дѣлаетъ его изъ формальнаго противника по существу, сторонникомъ теоріи.

Наконецъ остается еще одинъ интересный вопросъ объ общихъ свойствахъ растворителей. Я помѣстилъ его въ концѣ, такъ какъ онъ только косвенно связанъ съ теоріей электролитической диссоціаціи. Вопросъ этотъ: Почему въ однихъ растворителяхъ растворенные электролиты проводятъ, т. е. электролитически диссоціируютъ, а въ другихъ нѣтъ? Точнѣе выражаясь, мы переходимъ въ новую область для обобщеній, которой Арреніусъ въ своихъ работахъ не касался, области обобщеній для свойствъ различныхъ растворителей. Вся же теорія Арреніса относится къ обобщеніямъ свойствъ веществъ, растворенныхъ въ одномъ и томъ же растворителѣ.

Дж. Дж. Томсонъ и В. Нернстъ указали на параллелизмъ между способностью растворителя давать іонизированные растворы и величиной діэлектрическаго коэффиціента или, какъ его чаще называютъ, діэлектрической постоян-

ной. Достаточно сказать, что лучшимъ диссоціаторомъ являлась до послѣдняго времени вода, діэлектрическій коэффиціентъ которой около 80 и что только въ самое послѣднее время найдены вещества съ большимъ діэлектрическимъ коэффиціентомъ: это перекись водорода и ціанистый водородъ (коэфф. = 95). Послѣдній по изслѣдованіямъ Центнершвера оказался лучшимъ іонизаторомъ, чѣмъ вода, какъ это требовало Томсонъ-Нернстовское обобщеніе. Вслѣдъ за водой идутъ спирты и муравьиная кислота съ меньшей діэлектрической постоянной и меньшей способностью іонизировать растворенныя въ нихъ вещества, затѣмъ органическіе кислоты, эфиры и т. п., наконецъ, этотъ рядъ замыкается малой діэлектрической постоянной (бензолъ 2,3) и отсутствіемъ іонизаціи. Своеобразно мѣсто въ этомъ ряду сѣрнистаго ангидрида и аммiака, ихъ діэлектрическій коэффиціентъ 13,4 и 16,2 значительно меньше воды, а, между тѣмъ они отличные іонизаторы. Объясненіе этому нужно искать въ томъ, что, какъ указано Нернстомъ, одинъ діэлектрическій коэффиціентъ еще не рѣшаетъ дѣла, что должно считаться еще съ иными зависимостями, и мнѣ думается, что одна изъ нихъ—это зависимость отъ „корреспондирующей температуры" (см. ниже). *Для аммiака и сѣрнистаго газа комнатная температура лежитъ какъ разъ у максимума кривой хода электропроводности отъ абсолютнаго нуля до критической температуры.*

На другую зависимость свойствъ растворителей указали Дютуа и Астонъ. Они указали на связь ассоціаціи молекулъ растворителя и способности его вызывать іонизацію. Вспомнимъ, что по Рамзаю и Гюи вода, спирты, муравьиная кислота и т. п. — жидкія ассоціированныя вещества, т. е. ихъ молекулы въ жидкомъ состояніи образуютъ двойныя и тройныя молекулы, тогда какъ молекулы углеводородовъ завѣдомо не ассоціированы.

Прибавимъ еще третью зависимость, которая непосредственно вытекаетъ изъ замѣчательнаго изслѣдованія П. Вальдена и Центнершвера: это зависимость отъ „корреспондирующей температуры", т. е. другими словами выскажемъ положеніе: различныя *жидкости въ смыслѣ ихъ способности вызывать іонизацію нужно сравнивать при одной и той-же корреспондирующей температурѣ.*

Приводя здѣсь впервые это, по моему, важное положеніе, укажу, какъ на примѣръ, на данныя Д. П. Коновалова для электропроводности въ растворителяхъ, для которыхъ критическія температуры мало отличаются, т. е.для нихъ условія опыта—равенство температуръ—будетъ корреспондирующимъ условіемъ. Опыты Д. П. Коновалова были сдѣланы надъ электропроводностью въ растворахъ уксусной, пропіоновой и масляной кислотъ; для этихъ кислотъ въ написанномъ порядкѣ уменьшаются діэлектрическіе коэффиціенты, степень ассоціаціи и наблюденныя Д. П. Коноваловымъ электропроводности.

Идя дальше въ разработкѣ этой, еще сравнительно мало трактуемой области, легко показать, что способность растворителя давать двойныя молекулы и молекулярныя соединенія съ растворенным веществомъ (послѣднее называется „химизмомъ растворовъ"), связаны тѣснѣйшимъ образомъ. Для этого намъ только стоитъ обратиться къ примѣненію цитированнаго мной мѣста изъ моей работы 1890 года. Остановимся для наглядности на какомъ нибудь примѣрѣ. Извѣстно, что въ водѣ мы имѣемъ молекулы въ подвижномъ равновѣсіи:

$$(H_2O)_n \rightleftarrows H_2O + (H_2O)_{n-1}$$

Въ жидкой уксусной кислотѣ для простоты предположимъ только двойныя молекулы:

$$(C_2H_4O_2)_2 \rightleftarrows C_2H_4O_2 + C_2H_4O_2$$

Смѣшаемъ уксусную кислоту и воду, тогда получимъ

$$(H_2O)_{n-1} + C_2H_4O_2 \rightleftarrows C_2H_4O_2\ (H_2O)_{n-1}$$

Можно съ увѣренностью сказать, что, несмотря на двойныя молекулы уксусной кислоты, растворъ ея въ водѣ состоитъ изъ молекулъ типа $C_2H_4O_2$ $(H_2O)_{n-1}$, такъ какъ молекулярный вѣсъ ея, опредѣляемый въ водныхъ растворахъ, сверхъ ожиданія приводитъ къ простому, а не половинному числу молекулъ растворенная вещества (съ поправкой на α). (Извѣстно, какъ это показалъ Д. И. Менделѣевъ, что гидратація въ слабыхъ растворахъ не измѣняетъ величинъ i).

И такъ мы имѣемъ при одной и той же корреспондирующей температурѣ слѣдующія частью феноменологическія ($\rightleftarrows$), частью эмпирическія ($\leftarrow\!|\ |\!\rightarrow$) зависимости:

лектролитическая диссоціація $\rightleftarrows$ діэлектрическіе коэффиціенты $\leftarrow$ | комплексность молекулъ $\rightarrow$ | $\rightleftarrows$ Химизмъ.

Отсюда ясно видно, что химизмъ и электролитическая диссоціація также связаны, и ясно, что *качественно можно объяснить свойства растворовъ также и химизмомъ*. Но для насъ важна количественная сторона дѣла! И какъ ни дороги намъ наши традиціи, мы должны стать въ ряды сторонниковъ теоріи электролитической диссоціаціи, надѣясь, конечно, что въ будущемъ удастся замкнуть этотъ кругъ зависимостей, найдя непосредственную связь химизма и электролитической диссоціаціи.

А пока мы будемъ идти по тропинкѣ нашей теоріи, быть можетъ еще „въ туманѣ утреннемъ, нетвердыми шагами", но къ „таинственнымъ и чуднымъ берегамъ" *теоретическаго* знанія.

А. П. Соколовъ проситъ разъяснить, далъ ли Банкрофтъ свою формулу для константы Оствальдовской формулы, исходя изъ теоріи диссоціаціи, или на основаніи другихъ соображеній, съ этой теоріей не связанныхъ.

Другой вопросъ состоялъ въ томъ, какъ объяснить отступленія отъ теоріи, наблюдаемыя въ крѣпкихъ растворахъ нѣкоторыхъ солей. Этотъ вопросъ остался неразъясненнымъ.

В. А. Кистяковскій отвѣчаетъ, что формула Банкрофта теоретически не выведена, но она выросла на почвѣ теоріи электролитической диссоціаціи, она непосредственно связана съ признаніемъ свободныхъ іоновъ. По второму вопросу докладчикъ можетъ указать на значеніе теплоты разбавленія при разсчетахъ величины осмотическаго давленія.

Д. П. Коноваловъ заявляетъ, что именно по его иниціативѣ химическое общество организовало настоящее засѣданіе: будучи противникомъ теоріи электролитической диссоціаціи, онъ полагаетъ, что ея широкое распространеніе приведетъ къ отрицательному къ ней отношенію. Было указано, что теорія эта

даетъ тѣ же выводы, какіе получены были Гельмгольцемъ, но излагаетъ ихъ новымъ языкомъ. Здѣсь, однако, коренное различіе: выводы Гельмгольца были основаны на реальныхъ величинахъ, а у Нернста приходится пользоваться мифическими іонами, признаки которыхъ опредѣлены настолько туманно, что даже въ общихъ чертахъ не установлено, какимъ законамъ они подчинены: существуютъ, напр., разногласія въ томъ, подчинены ли іоны законамъ массъ или нѣтъ. Законъ суммированія установленъ независимо отъ этой теоріи и имѣетъ мѣсто въ области гораздо болѣе широкой. Среди и неэлектролитовъ приходилось бы принимать іоны запаха, вкуса и т. п., такъ какъ во многихъ рядахъ аналогичныхъ соединеній входитъ постоянная составляющая даже и этихъ свойствъ. Трудности, возникшія при основаніи теоріи, не устраняются, а накопляются; формула диссоціаціи примѣняется и понынѣ только къ плохимъ проводникамъ, а для настоящихъ электролитовъ выставляется эмпирическая формула безъ связи съ теоріей.

В. А. Кистяковскій замѣчаетъ, что критика новой теоріи легка, такъ какъ критикъ остается на старой традиціонной почвѣ, тогда какъ новая теорія идетъ по новому и потому трудному пути. О томъ, что соли анилина диссоціируютъ на уксусную кислоту и анилинъ съ прибавкой кислоты, докладчикъ не говорилъ, онъ говорилъ только вообще о возможности диссоціаціи молекулы солей анилина, т. е. хотя бы на анилидъ и воду.

А. А. Яковкинъ дѣлаетъ слѣдующее замѣчаніе:

Возраженія противъ теоріи электролитической диссоціаціи исходили главнымъ образомъ отъ сторонниковъ теоріи гидратаціи, по которой растворы суть продукты химическаго взаимодѣйствія растворениаго тѣла съ растворителемъ. Эти возраженія основывались по преимуществу на мнѣніи, что теорія электролитической диссоціаціи противорѣчитъ допущенію химизма въ растворахъ. Въ свою очередь послѣдователи теоріи электролитической диссоціаціи относились отрицательно къ теоріи гидратаціи и не обращали вниманія на многіе очевидные факты. Но коренного различія въ тѣхъ и другихъ взглядахъ нѣтъ. Исходя изъ идей Бертело и Менделѣева, что растворы суть химическія соединенія, находящіяся въ состояніи диссоціаціи, легко вывести и основной законъ растворовъ — осмотическаго давленія. Уклоненія отъ этого закона и появленіе электропроводности, по этому взгляду, являются слѣдствіемъ дальнѣйшаго взаимодѣйствія раствореннаго тѣла съ растворителемъ, слѣдствіемъ болѣе глубокой гидратаціи. Изслѣдованія Вернера и Міолати надъ кобальтіаками несомнѣнно доказали, что появленіе электропроводности несомнѣнно связано съ гидратаціей вещества. Такимъ образомъ, диссоціація на іоны есть результатъ гидратаціи. При такомъ допущеніи противорѣчіе между двумя теоріями исчезаетъ. Можно надѣяться, что въ недалекомъ будущемъ обѣ теоріи соединятся въ одно стройное ученіе о растворахъ.

Н. Н. Бекетовъ сдѣлалъ слѣдующее замѣчаніе:

Теорія электролитической диссоціаціи, по моему мнѣнію, является воскрешеніемъ старой электро-химической теоріи, заброшенной и осмѣянной органиками. Тѣсная связь между химическими и электрическими явленіями давно установлена англійскими учеными: Деви, Фарадеемъ и Грове, была принята и Берцеліусомъ, который примѣнилъ ее для объясненія строенія солей и ихъ взаимнаго обмѣна. Взгляды Берцеліуса были однако видоизмѣнены Гумфри Деви, который доказалъ, что соли слѣдуетъ представлять, сообразно тому, какъ онѣ

раздѣляются при электролизѣ, составленными изъ двухъ частей, электроположительной и электроотрицательной. — Эти то части и были тогда же названы іонами. Признавалось, что и при обмѣнѣ солей онѣ обмѣниваются іонами, напр., Ag, NO_3 + Cl, Na. (Іонъ Іонъ Іонъ Іонъ) Это ученіе и эти взгляды, утративши свое преобладающее вліяніе въ наукѣ, дошли однако и до нашихъ дней. Впослѣдствіи Вилльямсонъ добавилъ, что, вѣроятно, въ растворахъ частицы обмѣниваются своими іонами. Эта система, названная органиками дуалистической, была оставлена безъ вниманія; но, по мѣрѣ развитія физической химіи, она опять обратила на себя вниманіе, особенно благодаря прекрасному изслѣдованію Оствальда объ отношеніи электропроводности растворовъ и особенно различныхъ кислотъ къ скоростямъ реакцій. Основываясь на этомъ и на словахъ Гельмгольца, Аррениусъ предложилъ свою извѣстную теперь и прогремѣвшую теорію электролитической диссоціаціи въ растворахъ. Существенное видоизмѣненіе, по отношенію къ прежней теоріи іоновъ, заключается въ томъ, что прежніе химики, къ которымъ и я считаю себя принадлежащимъ, предполагали, что соли распадаются на іоны подъ вліяніемъ тока или при взаимномъ обмѣнѣ, а Аррениусъ предполагаетъ, что онѣ уже заранѣе (до приложенія внѣшней энергіи тока) уже находятся *въ свободномъ состояніи.* Это-то представленіе и кажется многимъ химикамъ недоказанной гипотезой, какъ бы дѣйствіемъ безъ причины. Происходитъ распаденіе многихъ прочныхъ соединеній, какъ напр., ClK, ClNa и т. д. безъ видимой затраты энергіи.

И. А. Каблуковъ въ отвѣтъ на то, что было сказано Д. П. Коноваловымъ, указалъ на слѣдующія заслуги теоріи электролитической диссоціаціи: эта теорія внесла свѣтъ въ темную область растворовъ, она позволила примѣнить къ изученію многихъ явленій такое могучее орудіе, какимъ является математическій анализъ, она указала точную количественную зависимость между такими величинами, какъ коэффиціенты диффузіи и электропроводность, между послѣдней и „жадностью“ кислотъ и т. д. Теорія электролитической диссоціаціи удовлетворяетъ всѣмъ требованіямъ, какія можно предъявлять научной теоріи: она связала въ одно цѣлое массу явленій и дала возможность предугадать много новыхъ фактовъ. Пусть она, по выраженію одного изъ ея противниковъ, Д. П. Коновалова,—„механическая схема“ явленій, этого довольно, чтобы признать ея громадное значеніе въ наукѣ. Развѣ атомистическая теорія, а также кинетическая теорія не являются только „механическими схемами“?

(*Окончаніе будетъ*).

Протоколы 95, 96 и 97 засѣданій Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, происходившихъ 8 и 18 октября и 29 ноября 1901 года.

Засѣданіе 8-го октября 1901.

Предсѣдательствуетъ *Вл. В. Марковниковъ*—предсѣдатель отдѣленія; присутствуютъ 16 членовъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Коммиссія, избранная для разсмотрѣнія сочиненій, представленныхъ

для соисканія преміи В. М. Мошнина, читаетъ свои мнѣнія. На основаніи ихъ Отдѣленіе Химіи большинствомъ голосовъ присудило премію Константину Адамовичу Красускому, а относительно Алексѣя Евгеніевича Чичибабина единогласно постановило ходатайствовать передъ Обществомъ о награжденіи его золотою медалью. Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

Н. Я. Демьяновъ.—О дѣйствіи брома на метилтриметиленъ.

В. С. Зерновъ.—Объ *d*-іодпропіоновой кислотѣ.

Засѣданіе 18 октября 1901 г.

Предсѣдательствуетъ *Вл. В. Марковниковъ*—предсѣдатель Отдѣленія. Присутствуютъ 16 членовъ и 17 постороннихъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлалъ сообщенія *Ф. М. Флавицкій.* О новомъ методѣ аналитическихъ испытаній между твердыми веществами. Вопреки положенію— corpora non agunt nisi fluida, твердыя вещества проявляютъ химическое зваимодѣйствіе при самыхъ разнообразныхъ условіяхъ. Въ однихъ случаяхъ бываетъ достаточно простого соприкосновенія и тогда встряхиваніемъ порошковатыхъ веществъ въ сухихъ пробиркахъ уже вполнѣ обнаруживается реакція, какъ, напр. іодистаго калія съ сулемой, каломелью, мѣднымъ купоросомъ и желѣзными квасцами. Въ другихъ случаяхъ необходимо насильное сближеніе реагирующихъ твердыхъ веществъ путемъ растиранія. Въ большинствѣ случаевъ реакціи проявляются при растираніи порошковатыхъ веществъ на писчей бумагѣ стеклянной или деревянной палочкой, причемъ цвѣтныя реакціи сами собой записываются и окрашиваніе можетъ оставаться неопредѣленное время въ случаѣ нелетучести продукта реакціи и его неизмѣняемости. Въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется болѣе сильное давленіе, приходится растирать въ фарфоровыхъ или стеклянныхъ ступкахъ такими же пестиками между гладкими или матовыми поверхностями. Такимъ образомъ и не прибѣгая къ тому чрезмѣрному давленію, какимъ пользовался Спрингъ (6000 — 20000 атмосферъ), можно получить огромное число химическихъ реакцій, обнаруживающихся измѣненіемъ цвѣта, появленіемъ запаха летучихъ веществъ и дымленіемъ летучихъ кислотъ съ амміакомъ.

Пользуясь всѣми химическими реакціями, возможно производить аналитическія испытанія. Какъ примѣръ этого показаны были разныя реакціи: при встряхиваніи въ пробиркахъ съ іодистымъ каліемъ сулемы и каломели; при растираніи на писчей бумагѣ сѣрнистаго калія съ солями тяжелыхъ металловъ, а также хлористаго и бромистаго натрія и іодистаго калія съ желѣзными квасцами; при растираніи въ фарфоровыхъ ступкахъ селитры и бертолетовой соли съ кислой сѣрнонатріевой солью обнаружена была реакція по запаху и дымленію съ углеаммоніевой солью. Замѣчательно, что нерастворимыя соли, напр., каломель, хлористое серебро и углекислый висмутъ реагируютъ съ сѣрнистымъ и іодистымъ каліемъ совершенно такъ же, какъ и соотвѣтствующія растворимыя соли.

Огромное число случаевъ химическаго взаимодѣйствія твердыхъ веществъ опровергаетъ старинное положеніе—corpora non agunt nisi fluida. Признавши его научнымъ предразсудкомъ, намъ открывается новая область химіи — химія твердыхъ веществъ. Ближайшимъ результатомъ этого у насъ получается новый методъ аналитическихъ реакцій, простота производства которыхъ позволяетъ

пользоваться ими внѣ всякой лабораторной обстановки. Это обстоятельство, вмѣстѣ съ возможностью ограничиться самыми малыми количествами реагирующихъ веществъ, допускаетъ устройство карманнаго набора для изученія химіи твердыхъ веществъ въ примѣненіи къ анализу.

Предсѣдатель Отдѣленія благодаритъ докладчика за интересное сообщеніе.

В. А. Смирновъ отъ имени *Марковникова* и своего о гептанафтеновыхъ оксикислотахъ. При дѣйствіи HCN на β-метилциклогексанонъ наряду съ продуктами уплотненія образуется соотвѣтствующій ціангидринъ, который при омыленіи соляной кислотой даетъ оксикислоту съ т. пл. 100°—102°. Послѣдняя кристаллизуется изъ воды въ видѣ длинныхъ тонкихъ иголъ. Анилидъ оксикислоты плавится при 122°. Изслѣдованіе продолжается.

Засѣданіе 29 ноября 1901 г.

Предсѣдательствуетъ *Вл. В. Марковниковъ*,—предсѣдатель Отдѣленія. Присутствуютъ 8 членовъ и 7 постороннихъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Происходятъ выборы товарища предсѣдателя и секретаря Отдѣленія Химіи. Товарищемъ предсѣдателя, на мѣсто выбывшаго изъ Москвы Н. М. Кижнера, закрытой баллотировкой избранъ единогласно Н. Я. Демьяновъ. По предложенію предсѣдателя секретаремъ Отдѣленія избранъ единогласно Н. И. Курсановъ. Въ члены Отдѣленія предлагаются окончившіе Московскій Университетъ г. Голгофскій и г. Аскнази. (Предлагаютъ Цѣликовъ и Курсановъ). Предложенные избраны единогласно. По случаю юбилея Бертло 10 ноября 1901 г. послана слѣдующая телеграмма:

Paris Institut.

Berthelot membre de l'Institut

Séction chimique Société des Amis des sciences naturelles m'honore de haute charge vous présenter ses félicitations empressées à l'occasion du jour commémoratif de votre grande oeuvre scientifique. Honore en vous un des premiers génies createurs de la synthèse organique et thermochimie; le chercheur infatigable dans tous domaines des sciences exactes; le grand penseur à vues larges sur le rôle des sciences dans la destinée de l'humanité.

Président Markovnikoff.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

Л. А. Чугаевъ.—О различныхъ способахъ полученія ментена.

Вл. В. Марковниковъ.—О нѣкоторыхъ интересныхъ реакціяхъ синтезовъ, объясняемыхъ прямымъ присоединеніемъ.

Въ 1879 г. мною и Г. А. Крестовниковымъ была получена кислота тетрилендикарбоновая дѣйствіемъ сухого алкоголята натрія на α-бромпропіоновый эфиръ. Эту реакцію мы объясняли такъ:

$$\begin{matrix} CH_3-CHBr-CO_2Ae \\ AeCO_2-CHBr-CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH-CO_2Ae \\ | \quad\quad | \\ AeCO_2-CH-CH_2 \end{matrix} + 2NaBr$$

Но такое представленіе хода превращенія никогда меня не удовлетворяло. Съ тѣхъ поръ сухой алкоголятъ употреблялся неоднократно другими химиками съ успѣхомъ для реакцій синтеза. Объ этихъ реакціяхъ я скажу впослѣдствіе,

теперь же разберу нѣкоторые особеннаго характера синтезы въ присутствіи свободнаго алкоголя. Въ 1887 году Михаэль нашелъ, что при дѣйствіи эфировъ коричной и цитраконовой кислотъ на натріймалоновый или натрійацетоуксусный эфиры происходятъ прямыя соединенія эфировъ. Въ 1891 г. Ауверсъ нашелъ, что это реакція весьма общая для непредѣльныхъ кислотъ съ двойной связью въ положеніи α и β къ карбоксилу. Съ различными малоновыми эфирами онъ получилъ цѣлый рядъ кислотъ. Такъ съ метакриловой и метилмалоновой образуется $\alpha\alpha$ метилглутаровая кислота; съ этилкротоновой и малоновой—β-метилглутаровая; съ фумаровой и малоновой трикарбаллиловая и т. п. Остановлюсь на реакціяхъ Ауверса. Онъ объясняетъ ихъ простыми прямыми присоединеніями, пользуясь „положительноотрицательнымъ закономъ“ (positivnegativer Satz) Михаэля, какъ извѣстно развивающаго тѣ же идеи, которыя мною были высказаны подъ общимъ именемъ „теоріи взаимнаго вліянія атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ“. Для примѣра приведу образованіе симметричной диметилглутаровой кислоты; схема реакціи такова:

$$
\begin{array}{l} \quad\;\; CH_3 \\ \quad\;\;\;| \\ CO_2H\,C \\ \quad\;\;\;\| \\ \quad\;\; CH_2 \end{array}
+
\begin{array}{l} Na \\ | \\ C\,(CO_2H)_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}
= CO_2H -
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\,Na \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\,(CO_2H)_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l} CH_3.CH{-}CO_2H \\ \qquad | \\ \quad\;\; CH_2 \\ \qquad | \\ CH_3.CH{-}CO_2H \end{array}
$$

Для карбаллиловой кислоты:

$$
\begin{array}{l} CO_2H - CH \\ \qquad\qquad \| \\ CO_2H - CH \end{array}
+
\begin{array}{l} Na \\ CH\,(CO_2H)_2 \end{array}
=
\begin{array}{l} CHNaCO_2H \\ | \\ CH - CO_2H \\ | \\ CH(CO_2H)_2 \end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l} CH_2CO_2H \\ | \\ CH.CO_2H \\ | \\ CH_2CO_2H \end{array}
$$

Мнѣ кажется есть основаніе предположить, что всѣ эти реакціи протекаютъ не въ одной, а въ двухъ послѣдовательныхъ слѣдующихъ фазахъ (K обозначаетъ карбоксилъ):

$$
\text{I}\qquad K -
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array}
+ C_2H_5ONa = K -
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNa \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{array}
$$

$$
\text{II}\qquad
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNa \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{array}
K +
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ Na \end{array}
K_2 =
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNa \\ | \\ CO_2H \end{array}
{-}CH_2 -
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ (CO_2H)_2 \end{array}
+ C_2H_5ONa
$$

Для фумаровой кислоты фазы будутъ аналогичныя и т. д.:

$$
\text{I}\qquad
\begin{array}{l} KCH \\ \;\;\| \\ KCH \end{array}
+ C_2H_5ONa =
\begin{array}{l} KCHNa \\ \;\;| \\ KCHOC_2H_5 \end{array}
$$

$$
\text{II}\qquad
\begin{array}{l} KCHNa \\ | \\ KCHOC_2H_5 \end{array}
+
\begin{array}{l} CHK_2 \\ | \\ Na \end{array}
=
\begin{array}{l} CHNaK \\ | \\ CHK \\ | \\ CHK_2 \end{array}
$$

Въ защиту этого предположенія говоритъ: 1) аналогія съ реакціей Дикмана, гдѣ замыканіе цѣпи идетъ на счетъ выдѣленія алкоголята натрія. 2) Не превышающій 32% выходъ эфировъ и кислотъ, вслѣдствіе того, что Ауверсъ бралъ Na въ теоретическомъ количествѣ по его уравненію, между тѣмъ какъ требуется двойное количество. 3) Схема Михаэля и Ауверса противорѣчитъ закону Михаэля, потому что электроположительный натрій долженъ удерживаться предпочтительно при углеродѣ, связанномъ съ двумя карбоксилами, а не переходить въ сосѣдство съ однимъ карбоксиломъ. Я позволилъ себѣ высказать гипотезу потому, что собранія ученыхъ обществъ служатъ для обмѣна мыслей и ихъ провѣрки другими. Гипотеза эта даетъ объясненіе многимъ реакціямъ, понимаемымъ иначе. А правильное пониманіе реакцій весьма важно. Гипотеза допускаетъ провѣрку опытнымъ путемъ и предвидитъ многія новыя реакціи синтеза, которыя я съ удовольствіемъ предоставляю желающимъ, прося лишь о предупрежденіи, чтобы не столкнуться въ работѣ. Образованіе тетрилендикарбоновой кислоты объясняется, если допустить, что первоначально образуется акриловый эфиръ:

$$\text{I}\quad CH_2 = CHCO_2Ae + C_2H_5ONa = \begin{array}{l} CH_2-CHNa.CO_2Ae \\ | \\ OAe \end{array}$$

$$\text{II}\quad \begin{array}{ccc} CH_2 & - & CHCO_2Ae \\ | & & | \\ OAe & & Na \\ & & \\ Na & & OAe \\ | & & | \\ AeCO_2CH & - & CH_2 \end{array} = \begin{array}{ccc} & CH_2-CHCO_2Ae & \\ & | \qquad | & \\ Ae\,CO_2 & CH-CH_2 & + 2C_2H_5ONa \end{array}$$

Оговариваюсь, что такое толкованіе образованія кислоты лишь провизорное, ибо оно можетъ быть истолковано еще иначе.

Отчетъ о дѣятельности Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи за 1900—1901 г.

Въ отчетномъ году дѣлами Отдѣленія завѣдывали: предсѣдатель Отдѣленія—Вл. В. Марковниковъ, товарищъ предсѣдателя Н. М. Кижнеръ, секретарь Н. И. Курсановъ. Въ засѣданіи 25 января 1901 года библіотекаремъ Отдѣленія былъ избранъ Ив. Ал. Цѣликовъ. Въ засѣданіи 8-го марта 1901 г. Ал. И. Россолимо былъ избранъ казначеемъ Отдѣленія. Въ началѣ отчетнаго года въ Отдѣленіи числилось 89 членовъ. Въ теченіе отчетнаго года въ члены Отдѣленія Химіи избраны слѣдующія лица: Н. Н. Лепешкинъ, Н. М. Михайловъ, П. П. Лебедевъ, М. И. Прозинъ, В. В. Челинцевъ,—окончившіе Московскій университетъ; В. А. Смирновъ, докторъ философіи Фрейбурскаго университета, и В. В. Мечниковъ—окончившій артиллерійское училище. Въ настоящее время въ отдѣленіи числится 96 членовъ.

Въ отчетномъ году Отдѣленіе имѣло 8 засѣданій, на которыхъ сдѣланы слѣдующія 25 сообщеній:

Отъ имени *Н. Я. Демьянова* Ив. В. Егоровъ. Объ отношеніи камфена къ азотному ангидриду.

Н. Я. Демьяновъ. О дѣйствіи азотистой кислоты на пропиленъ и о пропиленнитрозитѣ.

Г. К. Деккеръ. О порядкѣ замѣщенія въ хинолиновомъ ряду.

Г. К. Деккеръ. О нитрохинолонахъ.

Г. К. Деккеръ. О превращеніи солей феназонія въ розиндолы и розиндулины и послѣднихъ въ сафранины.

В. С. Зерновъ. Нѣкоторыя α-замѣщенныя жирныя кислоты.

Н. М. Кижнеръ. О нѣкоторыхъ производныхъ триметилена.

Н. И. Курсановъ. О нѣкоторыхъ производныхъ фенилгексаметилена.

И. В. Егоровъ. О дѣйствіи N_2O_4 на эфиры непредѣльныхъ кислотъ.

Вл. В. Марковниковъ. О дисуберилѣ.

Вл. В. Марковниковъ. О бромидѣ метилциклогексанола.

А. И. Россолимо. О соединеніи кофеина съ бромистымъ этиломъ.

А. П. Сабанѣевъ. Замѣтка о нѣкоторыхъ соединеніяхъ ацетилена.

А. П. Сабанѣевъ. О неорганическихъ гидроксамовыхъ кислотахъ.

А. П. Сабанѣевъ. О новомъ классѣ органическихъ соединеній: циклическіе изонитрилы и нитрилы.

А. В. Сперанскій. Отъ имени ст. Гольдберга и своего. Электролизъ солей въ органическихъ растворителяхъ.

В. А. Чердынцевъ. О нитрованіи азотнокислымъ алюминіемъ.

А. Е. Чичибабинъ. О полученіи изомерныхъ бензилпиридиновъ и о бензоилпиридинахъ.

А. Е. Чичибабинъ. О полученіи простыхъ и смѣшанныхъ ангидридовъ кислотъ.

А. Е. Чичибабинъ. О бензилпиридинахъ.

Л. А. Чугаевъ. О растворимости надхромовой кислоты въ органическихъ растворителяхъ.

Л. А. Чугаевъ. Аналитическія замѣтки.

Л. А. Чугаевъ. Триболуминисценція и ея соотношеніе съ составомъ химическихъ соединеній.

Л. А. Чугаевъ. О нѣкоторыхъ превращеніяхъ туйиламина.

А. Н. Щукаревъ. Полимолекулярныя превращенія въ связи съ теоріей электролитической диссоціаціи.

Кромѣ того, у Отдѣленія Химіи вмѣстѣ съ Обществомъ Любит. Естеств. Антроп. и Этнографіи было одно публичное засѣданіе (25 февр. 1901 г.), на которомъ были произнесены рѣчи:

Вл. Ив. Вернадскій. Нефть, какъ природное тѣло въ наукѣ XIX вѣка.

Ив. А. Каблуковъ. О скоростяхъ химическихъ реакцій.

На этомъ засѣданіи происходило чествованіе почетнаго члена общества Вл. В. Марковникова по случаю исполнившагося 40-лѣтія его ученой дѣятельности. Были прочтены многочисленные адресы и привѣтствія отъ различныхъ учрежденій и частныхъ лицъ.

Протоколы засѣданій печатались во второмъ отдѣлѣ Ж. Р. Х. О.

Въ отчетномъ году для соисканія преміи В. П. Мошнина были представлены слѣдующія работы:

А. Е. Чичибабинъ: 1) О дѣйствіи галоидныхъ соединеній, содержащихъ бензольное ядро, на пиридинъ и хинолинъ. 2) О полученіи простыхъ и смѣшанныхъ ангидридовъ кислотъ.

К. А. Красускаго. 1) О порядкѣ присоединенія хлорноватистой кислоты къ этиленнымъ углеводородамъ. 2) О разложеніи монохлоргидриновъ триметилэтилена, изобутилена и этилена на соотвѣтствующіе кетоны или алдегиды и хлористый водородъ. 3) О вліяніи хлора въ α-хлороспиртахъ на порядокъ отщепленія воды. 4) О порядкѣ присоединенія хлористаго водорода къ органическимъ окисямъ. 5) О ненормальномъ образованіи алдегидовъ и кетоновъ. 6) Объ образованіи окиси триметилэтилена изъ хлоргидрина и бромюра триметилэтилена при дѣйствіи воды въ присутствіи окиси свинца.

На основаніи отзывовъ особо избранной коммиссіи на засѣданіи 8-го октября 1901 г. Отдѣленіе Химіи присудило премію К. А. Красускому, а относительно А. Е. Чичибабина постановило ходатайствовать передъ обществомъ о награжденіи его золотою медалью.

Состояніе библіотеки Отдѣленія Химіи.

Состоитъ въ библіотекѣ книгъ 63 названія.
Въ отчетномъ году выписывались слѣдующія періодическія изданія:

1) Berichte der deutsch. Chemisch. Gesellschaft.
2) Comptes rendus de l'Academie des sciences.
3) Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
4) American Chemical Journal.
5) Gazzetta chimica Italiana.
6) Monatshefte fur Chemie.
7) Chemiker Zeitung.

Состояніе кассы Отдѣленія Химіи.

Приходъ.

Къ октябрю 1900 года въ кассѣ состояло	303 р. 17 к.
Получено отъ Общества	150 »
Продажа изданій Отдѣленія (кромѣ Ломонос. Сборника)	2 » 75 »
Членскій взносъ	2 »
Пожертвовано г. Дворковичемъ на изданіе книги о нефти	100 »
Итого	557 р. 92 к.

Расходъ.

Выписка періодическихъ изданій	83 р. 9 к.
Вознагражденіе служителямъ	15 »
Печатаніе повѣстокъ и конверты	31 » 65 »
Публикація въ газетахъ и другіе расходы по устройству публичнаго засѣданія	88 » 50 »
Библіотечный шкафъ	11 »
Уплочено за печатаніе «Ломонос. Сборника» (въ счетъ «Ломоносов. Сборника»)	151 » 43 »
Почтовые и другіе мелкіе расходы	5 » 53 »
Итого	386 р. 20 к.

«Счетъ Ломоносовскаго Сборника».

Приходъ.

Къ октябрю 1900 г. суммъ, ассигнованныхъ на изданіе «Ломоносовскаго Сборника», состояло	505 »	
Отъ продажи «Ломоносовскаго Сборника»	58 »	50 »
Пожертвовано П. В. Зубовымъ	161 »	75 »
Итого	725 р.	25 к.

Расходъ.

За печатаніе «Ломоносовскаго Сборника» уплочено въ типографію въ разное время	648 р.	75 к.
Переводъ на французскій языкъ предисловія и оглавленія «Ломоносовскаго Сборника» и печатаніе перевода и публикацій	34 »	50 »
Почтовые и другіе расходы по разсылкѣ «Ломоносовскаго Сборника»	22 »	
Переплетъ 20 экземпляровъ «Ломоносовскаго Сборника»	20 »	
Итого	725 р.	25 к.

Въ отчетномъ году закончено изданіе «Ломоносовскаго Сборника». Всѣ расходы на «Ломоносовскій Сборникъ» составляютъ 1694 р. 33 к. Часть этой суммы въ размѣрѣ 417 р. 65 к. уплачена Вл. В. Марковниковымъ изъ капитала Морецкаго и процентовъ съ него, предоставленныхъ въ распоряженіе Вл. В. Марковникова на нужды химической лабораторіи. Остальная сумма уплачена изъ средствъ Отдѣленія и изъ суммъ, пожертвованныхъ на изданіе «Ломоносовскаго Сборника».

Къ 8 окт. 1901 г. въ кассѣ Отдѣленія всѣхъ денегъ состоитъ 171 р. 72 коп. Изъ нихъ отчислено въ неприкосновенный фондъ	32 р.	84 к.
Пожертвованныхъ г. Дворковичемъ на изданіе книги о нефти	100 »	
Обыкновенныхъ средствъ Отдѣленія	38 »	88 »
	171 р.	72 к.

Секретарь Отдѣленія Химіи *Н. Курсановъ*.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

XI-й СЪѢЗДЪ
РУССКИХЪ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ И ВРАЧЕЙ

въ С.-Петербургѣ (20—30 Декабря 1901 года).

Протоколы засѣданій секціи химіи.

(Окончаніе).

24-го декабря.

Предсѣдательствуетъ почетный предсѣдатель М. И. Коноваловъ.

Почетнымъ секретаремъ выбранъ А. В. Алехинъ.

Н. А. Меншуткинъ читаетъ телеграмму отъ В. В. Марковникова слѣд. содержанія:

Прошу благодарить товарищей, сожалѣю, что спѣшное дѣло и обстоятельства помѣшали быть вмѣстѣ.

Марковниковъ.

Заслушаны слѣдующіе доклады:

Клименко, Е. Ф. „Изслѣдованіе надъ хлоропродуктами пировиноградной кислоты“.

Е. Ф. Клименко сдѣлалъ предварительное сообщеніе о своемъ изслѣдованіи надъ хлоропродуктами пировиноградной кислоты, вызванное работой Сейсля. Извѣстно, что докладчикъ получилъ при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, а потомъ алкоголя на пировиноградную кислоту двухлорпропіоновый эфиръ, а изъ него амидъ. Несмотря на то, что другіе изслѣдователи, какъ-то Бётингеръ, Бекуртсъ и Отто подтвердили это изслѣдованіе, а Бекуртсъ и Отто кромѣ того получили названныя соединенія синтетически изъ пропіонитрила, Сейсль въ своей работѣ утверждаетъ, что при вышеупомянутой реакціи на пировиноградную кислоту получается смѣсь монохлор- и дихлорпировинограднаго эфира, допуская, что при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на пировиноградную кислоту, послѣдняя хлорируется. Для рѣшенія вопроса опытнымъ путемъ Клименко полагалъ нужнымъ приготовить сначала хлорпировиноградную кислолу и, дѣй-

ствуя на нее пятихлористымъ фосфоромъ и алкоголемъ, приготовить затѣмъ эфиръ, который и сравнить съ полученнымъ раньше двухлорпропіоновымъ эфиромъ; для этого онъ дѣйствовалъ хлоромъ на пировиноградную кислоту и получилъ двухлоропродуктъ въ видѣ кристаллическаго вещества, плавящагося при 115°. Дѣйствуя затѣмъ на этотъ двухлоропродуктъ пятихлористымъ фосфоромъ и алкоголемъ, онъ получилъ эфиръ. Изслѣдованіе еще не окончено. Но оно приведетъ во всякомъ случаѣ къ подтвержденію другимъ путемъ тѣхъ фактовъ, которые давно установлены изслѣдованіями докладчика, Бётингера, Бекуртса и Отто, о которыхъ было сказано выше. Помогали докладчику при изслѣдованіи сначала Иванъ Хойна, а потомъ Владиміръ Клименко.

Петренко-Критченко, П. И. „Новыя данныя о скоростяхъ взаимодѣйствія циклическихъ кетоновъ съ фенилгидразиномъ".

П. И. Петренко-Критченко сообщаетъ изъ совмѣстной съ Е. С. Ельчаниновымъ работы новыя данныя о скоростяхъ взаимодѣйствія циклическихъ кетоновъ съ фенилгидразиномъ. Эти данныя подтверждаютъ теоретически обоснованное положеніе, что циклическая связь повышаетъ реакціонную способность соединеній. Сравнивая скорости реакцій циклическихъ кетоновъ съ ацетономъ, авторъ находитъ подтвержденіе теоріи напряженія Байера и думаетъ, что его изслѣдованіемъ указывается связь прочности циклическихъ соединеній и ихъ реакціонной способности.

Коноваловъ, М. И. „Комплексныя соединенія бромистаго алюминія съ сѣроуглеродомъ и другими веществами".

Общее правило, по которому составляются комплексы бромистаго алюминія, сѣроуглерода и галоидныхъ радикаловъ было уже указано мною въ предыдущихъ статьяхъ по этому вопросу; это правило подтвердилось теперь полученнымъ мною еще комплексомъ эмпирической формулы CS_2, $AlBr_3$, CBr_4. Два комплекса (описанные въ статьяхъ В. А. Плотникова) бромистаго алюминія съ сѣроуглеродомъ и бромомъ составлены по тому же правилу, при чемъ, кромѣ двухъ паевъ брома, или каждый пай брома соотвѣтствуетъ одноатомному органическому радикалу, или частица брома соотвѣтствуетъ двуатомному радикалу. Между прочимъ, отмѣчу, что комплексъ $CS_2(AlBr_3Br_2)_2$ нами полученъ теперь еще разъ при дѣйствіи на растворъ бромистаго алюминія въ сѣроуглеродѣ не бромомъ, какъ прежде, а хлорокисью углерода.

Комплексу $CS_2(C_2H_5Br_3)_2$ можно предположительно дать слѣдующія формулы строенія:

$$\text{I}\quad Br_2C<\begin{matrix} AlBr_3 \\ \| \\ S-C_2H_5 \\ S-C_2H_5 \\ \| \\ AlBr_3 \end{matrix} \quad \text{или} \quad \text{II}\quad Br_2C<\begin{matrix} Br \\ \cdot \\ S \\ S \\ \cdot \\ Br \end{matrix}\begin{matrix} <\begin{matrix} AlBr_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ <\begin{matrix} C_2H_5 \\ AlBr_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

Эти формулы объясняютъ реакцію разложенія этого комплекса водой. Подобными же формулами можно выразить строеніе и остальныхъ комплексовъ, не прибѣгая къ болѣе сложнымъ представленіямъ Вертера о стереохиміи минеральныхъ соединеній. Другого рода комплексы получатся изъ бромистаго алюминія съ сѣроуглеродомъ и непредѣльными углеводородами. Съ камфеномъ получено вещество состава $AlBr_3CS_2 \cdot C_{10}H_{16}$.

Разложеніе водой даетъ кристаллическое сѣрнистое соединеніе, природа

коего ближе не изслѣдована. Работа продолжается съ различными углеводородами, а также выясняется, насколько указанныя формулы строенія правдоподобны. Въ работѣ приняли участіе студенты кіевскаго политехническаго института Евсѣевъ и Хряковъ.

Г. Г. Густавсонъ замѣтилъ, что весьма интересныя соединенія, о которыхъ сообщилъ М. И. Коноваловъ, имѣютъ большое значеніе въ томъ смыслѣ, что подтверждаютъ чрезвычайно развитую способность бромистаго (хлористаго) алюминія къ присоединеніямъ — и этимъ объясняются своеобразныя синтетическія реакціи, идущія подъ вліяніемъ хлористаго алюминія: соединяясь съ разными веществами, онъ этимъ самымъ сближаетъ ихъ между собою и этимъ создаетъ условія для ихъ взаимодѣйствія.

По поводу доклада Коновалова Кондаковъ спрашиваетъ, былъ ли опредѣленъ частичный вѣсъ комплексовъ, изслѣдуемыхъ авторомъ и на сколько анализы этихъ соединеній соотвѣтствуютъ приведеннымъ формуламъ. Послѣдній вопросъ предложенъ мною въ виду направленнаго докладчикомъ упрека въ одной изъ статей по моему адресу. Комплексы, изучаемые мною, не могли дать чиселъ теоретическихъ при анализѣ ихъ въ виду ихъ непрочности, въ чемъ, вѣроятно, докладчикъ могъ убѣдиться, изучая полученныя имъ самимъ соединенія.

Что касается строенія этихъ соединеній, то по аналогіи съ комплексами галоидангидридовъ кислотъ съ галоидными солями алюминія можно думать, что бромистый алюминій въ опытахъ автора даетъ сначала комплексное соединеніе съ сѣроуглеродомъ, реагирующее уже затѣмъ съ бромистымъ этиломъ.

А. А. Яковкинъ дѣлаетъ слѣд. замѣчаніе: въ виду аналогіи между комплексными соединеніями бромистаго алюминія и пербромидами было бы удобнѣе объяснять строеніе этихъ соединеній допущеніемъ увеличенія атомности брома, а не алюминія.

А. С. Гинзбергъ обратилъ вниманіе на полную аналогію съ реакціями съ хлорнымъ желѣзомъ, съ которымъ ему приходилось работать въ лабораторіи покойнаго проф. Ненцкаго.

Цѣлый рядъ работъ лабораторіи Ненцкаго привелъ къ заключенію о существованіи и для желѣза такихъ же сложныхъ соединеній, принимающихъ участіе въ реакціи Фриделя и Крафтса и отвѣчающихъ схемѣ реакціи Г. Г. Густавсона, а не Фриделя и Крафтса.

Коноваловъ, М. И. „О нитрованіи камфена и борнилена“.

Отношеніе камфена къ азотной кислотѣ изучалось и прежде, но употребляли крѣпкую азотную кислоту. Я работалъ съ азотной кислотой 1,075, при температурѣ около 100°. Камфенъ большею частью приготовляли въ нашей лабораторіи или изъ хлоргидрата пинена (съ фенолятомъ калія), или же изъ борнеола (приготовленнаго изъ камфоры), съ сѣрной кислотой. Въ послѣднемъ случаѣ получался вмѣстѣ съ кристалликами еще и жидкій углеводородъ. Изъ жидкаго углеводорода повторнымъ кипяченіемъ съ Na и охлажденіемъ удалось выдѣлить значительныя количества твердаго углеводорода. Камфенъ изъ борнеола плавится 51°—52°, изъ хлоргидрата пинена—до 48°. Жидкій углеводородъ кипитъ въ предѣлахъ отъ 155° до 180°. Получены при дѣйствіи слабой азотной кислоты безазотистыя и азотистыя вещества.

I. Безазотистыя вещества: 1) очень мало камфоры, 2) столько же б. м. борнеола (т. пл. 195°—198°), 3) значительное количество камфенилана $C_9H_{14}O$, съ т. к. 195°—197° и съ оксимомъ, который плавится около 104°,5. Оксимъ

не весь кристаллизуется: большая часть липкое тѣло — твердое вещество, которое плавится при 95°—101°. Этотъ оксимъ растворяется въ 10%-ой соляной кислотѣ и при кипяченіи съ нею даетъ жидкій кетонъ, кипящій 200°—210° (преим. 203°—205°), обладающій свойствами непредѣльнаго соединенія. Кромѣ того есть еще въ значительномъ количествѣ не вполнѣ изслѣдованныя нейтральныя безазотистыя соединенія.

II. Между азотистыми веществами выдѣлены два: 1) вторичное нитросоединеніе, которое послѣ перегонки подъ уменьшеннымъ давленіемъ кристаллизуется (плавится около 125°—не вполнѣ очищено); составъ его $C_{10}H_{15}NO_2$ (анализъ), даетъ при реакціи основаніе $C_{10}H_{15}NH_2$ (анализъ платината).

2) Тѣло состава $C_{10}H_{15}NO$ (анализъ, молек. вѣсъ), весьма постоянно съ т. плавл. 266°—267°. Къ сообщенному прежде объ этомъ веществѣ прибавлю слѣдующее: съ дымящей азотной кислотой оно образуетъ тѣло состава $C_{10}H_{14}N_2O_3$ (анализъ, молекулярный вѣсъ) — это густая жидкость; солей со щелочами не даетъ; безъ разложенія не перегоняется; уд. в. $d^0{}_0 = 1,0799$; $d^{27,5}{}_0 = 1,0610$. При редукціи оловомъ и соляной кислотой даетъ обратно $C_{10}H_{15}NO$. Вещество $C_{10}H_{15}NO$ обладаетъ предѣльнымъ характеромъ; не обезцвѣчиваетъ ни брома, ни марганцовокаліевой соли. При нагрѣваніи съ дымящей соляной кислотой до 120° превращается въ дегидрокамфениловую кислоту съ т. пл. 148,5°—149° (анализы свободной кислоты изъ натріевой и серебряной солей). При дѣйствіи брома въ щелочномъ растворѣ вещество $C_{10}H_{15}NO$ превращается въ кислоты, которыя пока не удалось закристаллизовать.

Оловомъ и соляной кислотой вещество не возстановляется, а съ натріемъ въ спиртовомъ растворѣ переходитъ въ густую жидкость, трудно перегоняющуюся.

Вещество $C_{10}H_{15}NO$ по количеству является главнымъ продуктомъ реакціи слабой HNO_3 и камфена. Для выясненія своей природы, оно требуетъ еще дальнѣйшаго изученія. Если принять для камфена формулу Е. Е. Вагнера $C_8H_{14} > C = CH_2$, то это вещество можно считать или оксимомъ $C_8H_{14} > C = C = NOH$, или еще лучше нитриломъ кислоты камфениловой $C_8H_{14} > COH—CN$; тогда вещество $C_{10}H_{14}N_2O_3$ могло бы быть азотнымъ эфиромъ этого нитрила $C_8H_{14}C(NO_3)CN$. Съ такой формулой всего лучше согласуются приведенныя здѣсь данныя объ его свойствахъ. Значительно иначе относится къ азотной кислотѣ борниленъ. Главнымъ продуктомъ реакціи здѣсь получается не $C_{10}H_{15}NO$ (я его пока даже не нашелъ здѣсь совсѣмъ), а *вторичное* нитросоединеніе $C_{10}H_{15}NO_2$ (анализъ), послѣ перегонки твердое, быстро обезцвѣчивающее марганцовокаліевую соль; оно даетъ нормально аминъ, похожій по запаху на борниламинъ.

Эти предварительныя данныя объ отношеніи камфена и борнилена къ слабой азотной кислотѣ указываютъ на разницу въ строеніи камфена и борнилена и въ общемъ говорятъ за формулы для борнилена и камфена, данныя Е. Е. Вагнеромъ $C_8H_{14} \left< \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} \right.$ и $C_8H_{14} < C = CH_2$. Образованіе вторичнаго нитроборнилена говоритъ сверхъ того въ пользу существованія группы CH_2 въ борниленѣ рядомъ съ группой $CH = CH$. Необходимыя дальнѣйшія изслѣдованія въ указанномъ направленіи продолжаются.

И. Л. Кондаковъ спрашиваетъ докладчика: въ какомъ отношеніи стоятъ производныя, полученныя докладчикомъ изъ камфена съ азотной кислотой, къ соединеніямъ, описаннымъ недавно французскими химиками.

Коноваловъ, М. И. «Дѣйствіе натрія на третичныя нитросоединенія».

Въ 1892 г. я сдѣлалъ коротенькое сообщеніе о дѣйствіи металлическаго натрія на третичный нитродіизоамилъ. Теперь прибавлю слѣдующее: я вижу аналогію между галоидомъ и группою NO_2. Реакція между третичнымъ нитросоединеніемъ діизоамила, діизобутила, одного изъ нафтеновъ идетъ энергично въ эфирномъ (или бензольномъ) растворѣ. Полученное металлическое производное состава $(RNO_2)_3Na$ или RNO_2Na (анализы) растворяется въ эфирѣ (часто съ краснымъ цвѣтомъ), бензолѣ, реагируетъ съ органическими соединеніями, вода его медленно разлагаетъ; при этомъ водный растворъ даетъ красное окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ. Послѣ полнаго разложенія водой изъ нитродіизоамила получается густое масло съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ, по анализу сложнаго состава. Подъ уменьшеннымъ давленіемъ это масло перегоняется въ видѣ синей подвижной жидкости, близкой по составу къ $C_{10}H_{21}NO$.

Натріевое производное нитродіизоамила при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ даетъ углеводородъ $C_{10}H_{20}$ (вѣроятно $(CH_3)_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2 CH_2\cdot CH=C(CH_3)_2$ съ т. к. 161^0-163^0, уд. в. при ${}^{20}{}_0=0{,}7416$, коэффиц. преломл. при 20^0 для желтаго луча $n_D^{20}=1{,}42095$; молекулярное лучепреломленіе $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d_0^{20}}=47{,}94$ вмѣсто вычисленнаго для $C_{10}H_{20}$ съ одною двойною связью 47,737. Дифенилнитрометанъ въ эфирномъ растворѣ вытѣсняетъ органическій радикалъ въ Na-нитродіизоамилѣ, образуя натріевую соль дифенилнитрометана.

Третичный двунитродіизоамилъ также реагируетъ съ металлическимъ натріемъ въ эфирномъ растворѣ: при нагрѣваніи въ этомъ случаѣ образуется непредѣльный углеводородъ съ т. к. 165^0-170^0.

Мои натріевыя производныя третичныхъ нитросоединеній отличаются отъ тѣхъ, которыя получены Лебомъ, Ганчемъ, Брюкомъ и проч. Для выясненія состава, характера и для примѣненія къ синтезамъ продолжается изслѣдованіе металлическихъ производныхъ третичныхъ нитросоединеній.

Г. К. Деккеръ замѣчаетъ, что въ ароматическомъ ряду извѣстны реакціи, гдѣ группа NO_2 реагируетъ какъ галоидъ съ выдѣленіемъ NO_2K въ случаяхъ, гдѣ ароматическое ядро содержитъ нѣсколько сильно электро-отрицательныхъ группъ.

Коноваловъ, М. И. «Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на камфору и туйонъ».

Какъ сообщалось мною прежде (Ж. Р. Х. О. *1899* г. (1) 508), камфора нитруется гораздо труднѣе циклическихъ кетоновъ; все же мнѣ послѣ многократно повтореннаго нитрованія камфоры въ запаянныхъ трубкахъ съ азотной кислотой 1,075 удалось получить нитрокамфору $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, съ т. пл. 159^0-160^0. Это вторичное нитросоединеніе, не обезцвѣчивающее марганцовокаліевой соли. Щелочныя соли его съ хлорнымъ желѣзомъ даютъ рѣзкую реакцію нитросоединеній. Моя нитрокамфора, очевидно, не тождественна съ нитрокамфорами Казенева и Лаури.

Гораздо легче, въ открытомъ сосудѣ, въ теченіе 1-го часа при легкомъ кипяченіи съ азотной кислотой уд. в. 1,075, нитруется туйонъ. Получается главнымъ образомъ первичное нитросоединеніе и притомъ быстро обезцвѣчивающее растворъ марганцовокаліевой соли на холоду.

Изслѣдованіе продолжается.

И. Л. Кондаковъ дѣлаетъ замѣчаніе:

Неодинаковость отношенія камфоры и туйона къ азотной кислотѣ можетъ объясняться разницею ихъ строенія. По Землеру въ строеніи туйона находится триметиленное кольцо и вообще этотъ кетонъ по многимъ особенностямъ отличается отъ другихъ гидроароматическихъ кетоновъ.

Зелинскій, Н. Д. вноситъ предложеніе обсудить строеніе камфоры и по приглашенію секціи секціи дѣлаетъ слѣдующее сообщеніе.

Общепринятая бициклическая схема основнаго углеродистаго ядра, принятая для камфоры (формула Бредта и ея ближайшихъ дериватовъ не выдерживаетъ критики, принимая во вниманіе пространственное расположеніе атомовъ и теорію натяженія Байера). Такая бициклическая система представляетъ большую степень натяженія, а потому врядъ ли въ природѣ идетъ синтезъ въ сторону образованія такихъ теоретически напряженныхъ, а потому и нестойкихъ системъ.

Камфора же представляетъ устойчивое соединеніе и въ основѣ строенія ея должно искать другого бициклическаго углеводорода, обладающаго большей степенью стойкости съ менѣе выраженнымъ напряженіемъ.

Д. А. Хардинъ замѣчаетъ: по моему мнѣнію, въ формулѣ Бредта натяженіе было бы очень велико, если бы мы эту формулу разсматривали на плоскости; но, строя ее на моделяхъ, ясно видно, что по этой формулѣ углероды располагаются въ трехъ плоскостяхъ симметріи правильнаго тетраэдра и въ этомъ случаѣ особенныхъ натяженій, вызванныхъ отклоненіемъ связей углерода отъ нормальнаго положенія, не наблюдается.

Г. К. Деккеръ указываетъ, что какъ разъ растительное царство производитъ продукты наиболѣе неустойчивые вслѣдствіе болѣе тонкихъ условій реакцій, которыми пользуется синтезъ въ растительномъ царствѣ, съ которыми въ сравненіи нашъ лабораторный синтезъ является грубымъ; такимъ образомъ неудача въ опытахъ синтеза пирогенетическимъ методомъ никакъ не можетъ служить фактомъ, противорѣчащимъ существованію извѣстныхъ, можетъ быть неустойчивыхъ, комплексовъ.

А. С. Гинзбергъ указалъ на существованіе и всеобщее признаніе менѣе устойчиваго кольца — пицеаннаго — въ пиненѣ и его производныхъ; нѣтъ поэтому основаній считать кольцо камфоцеанное неустойчивымъ до неспособности его существованія. Неудачу докладчика получить описываемый бициклическій углеводородъ изъ гидротерефталевой кислоты, не слѣдуетъ ли объяснять тѣмъ, что у докладчика въ рукахъ была кислота цисъ-трансъ-формы?

М. И. Коноваловъ, закрывая засѣданіе, предлагаетъ на слѣдующее засѣданіе почетнымъ предсѣдателемъ Н. Д. Зелинскаго.

25-го Декабря.

Отъ 12 ч. до 5 осмотръ химической лабораторіи. Въ отдѣленіи общей химіи были показаны спектры аргона и гелія, нефтяной горнъ въ дѣйствіи, различные методы, примѣняемые при физико-химическихъ работахъ. Въ отдѣленіи количественнаго анализа установки количественнаго анализа электролизомъ (алюминіевый выпрямитель тока Миткевича и приборы). Въ 12 ч. 30 м. и 2 ч. 45 мин. были демонстрированы Е. В. Бирономъ и В. Я. Курбатовымъ полученіе коллоидальныхъ растворовъ платины, золота и серебра по способу Бредига и нѣко-

торые опыты съ этими растворами, вызвавшіе оживленные разспросы со стороны присутствовавшихъ. Въ 3 ч. 30 мин. Е. В. Бирономъ былъ демонстрированъ опытъ Гольдшмидта возстановленія окисей тяжелыхъ металловъ ал - миніемъ и полученіе высокихъ температуръ. Были получены мягкое желѣзо и марганецъ.

26-го Декабря.

Предсѣдательствуетъ почетный предсѣдатель Н. Д. Зелинскій.

Почетнымъ секретаремъ избранъ С. Г. Крапивинъ.

Г. А. Тамманъ отъ имени редактора научно-біографическаго словаря профессора Эттингена, проситъ членовъ секціи сообщить подробный списокъ ихъ ученыхъ трудовъ съ ссылками на журналы, гдѣ таковые напечатаны, по адр. Prof. Oettingen. Mozartstrasse. Leipzig.

Заслушаны слѣдующіе доклады:

Реформатскій, С. Н. «Синтезъ паратолилоксивалиновой кислоты».

Воспитанникъ 8 кл. кіевской 1-й гимназіи I. Цельтнеръ, по моему предложенію, изучилъ реакцію дѣйствія цинка на смѣсь бромизомасляннаго эфира съ паратолуиловымъ алдегидомъ и въ результатѣ получилъ оксикислоту такого строенія:

$$CH_3—C_6H_4—CH(OH)—C(CH_3)_2—COOH$$

Она плавится при 111,5°—112,5°. Перегонка съ разбавленной сѣрной кислотой даетъ углеводородъ изобутенилтолуолъ. Съ JH при 100° превращается въ тотъ же углеводородъ, и при 150° — 200° даетъ смѣсь углеводородовъ съ нефтянымъ запахомъ.

Реформатскій, С. Н. «Синтезъ сорбиновой кислоты».

Дернеръ въ прошломъ году синтезировалъ впервые сорбиновую кислоту при нагрѣваніи смѣси кротоноваго алдегида и малоновой кислоты въ присутствіи пиридина. По моему предложеніи В. П. Яворскій воспользовался для той же цѣли методомъ, разработаннымъ въ кіевской лабораторіи, а именно, при дѣйствіи цинка на смѣсь бромоуксуснаго эфира съ кротоновомъ алдегидомъ, онъ получилъ сначала эфиръ β—оксигидросорбиновой кислоты, который по обмыливаніи далъ саму оксикислоту; а эта послѣдняя, теряя воду, превратилась въ сорбиновую.

Послѣдовательный ходъ реакціи можетъ быть выраженъ слѣдующими уравненіями:

$$\text{I } CH_2Br—COOC_2H_5+CH_3—CH=CH—COH+Zn=$$
$$=CH_3—CH=CH—CH(OZnBr)—CH_2—COOC_2H_5$$
$$\text{II. } CH_3—CH=CH—CH\,(OZnBr)—CH_2—COOC_2H_5+H_2O=$$
$$=CH_3—CH=CH—CH(OH)—CH_2—COOC_2H_5—+Zn(OH)Br$$
$$\text{III. } CH_3—CH=CH—CH(OH)—CH_2—COOC_2H_5+KOH=$$
$$=CH_3—CH=CH—HC(OH)—CH_2—COOK+C_2H_5OH$$
$$\text{IV. } CH_3—CH=CH—CH(OH)—CH_2—COOH=H_2O+$$
$$+CH_3—CH=CH—CH=CH—COOH$$

Эфиръ оксикислоты — жидкость съ т. к. 100° при 2 —3 мм. Уже на холоду обмыливается 20 процентнымъ растворомъ $Ba(OH)_2$. Оксикислота—маслообразная жидкость, почти нестворимая въ водѣ.

Если обмыливаніе баритомъ вести при кипяченіи, то образуется соль сорбиновой кислоты, а изъ нея выдѣляется и сама сорбиновая кислота съ т. пл 134,5°. Кромѣ сорбиновой получается при этомъ и парасорбиновая кислота, лактонный характеръ которой доказывается неспособностью давать соль съ Na_2CO_3; если же насыщать кислоту ѣдкой щелочью, то на холоду удается нейтрализовать лишь около половины взятаго количества.

Слѣдовательно, при кипяченіи эфира со щелочью, кромѣ обмыливанія его происходитъ и потеря частицы воды съ образованіемъ сорбиновой кислоты.

Реформатскій, С. Н. «О симметрической діэтилглутаровой кислотѣ».

Симм. αα-діэтилглутаровая кислота получена мною при дѣйствіи JH на соотвѣтствующую оксикислоту:

$$\underset{\substack{|\\C_2H_5}}{COOH-CH}-CH(OH)-\underset{\substack{|\\C_2H_5}}{CH}-COOH+2JH=COOH-\underset{\substack{|\\C_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\C_2H_5}}{CH}-COOH$$

Оксикислота синтезирована при дѣйствіи цинка на смѣсь α-броммасляннаго и муравьинаго эфировъ.

Симм. діэтилглутаровую кислоту получилъ впервые Дрессель изъ діэтилдикарбоксиглутаровой кислоты и описалъ, какъ кристаллическую массу съ т. пл. 63°. Впослѣдствіи Ауверсъ получалъ ее же тремя способами и выдѣлилъ два продукта: 1) съ т. пл. 118° — 119° и 2) съ т. пл. 76°—78°. Ауверсъ упоминаетъ, что Н. Д. Зелинскій получилъ первую кислоту съ т. пл. 117°. Кислоту съ т. пл. 76° — 78° Ауверсу, несмотря на всѣ старанія, не удалось разложить на составныя части; а предполагать ихъ существованіе слѣдовало по аналогіи съ диметилглутаровыми кислотами. Это предположеніе мнѣ удалось осуществить путемъ медленной кристаллизаціи изъ большого количества воды: выдѣлено двѣ кислоты: 1) съ т. пл. 119,5° и 2) 93,5°—94°. При кристаллизаціи наблюденъ былъ слѣдующій фактъ. Изъ 15 грм. сырой кислоты послѣдовательно получены три фракціи съ слѣдующими т. пл.: 1) 111°—114° въ количествѣ 4 гр. 2) 76,5° — 86° — 5 грм. и 3) 74°—78°—3 грм. Изъ первой фракціи легко получается кислота съ т. пл. 119,5° (эта т. пл. только на 0,5° выше данной Ауверсомъ). Ея растворимость при 18,0°: 0,8095 грм. въ 100 ч. раствора. Когда же 2-я и 3-я фракціи были вполнѣ растворены въ водѣ и подвергнуты кристаллизаціи, то изъ 5 вновь полученныхъ фракцій только въ первой и четвертой получены повышенныя темп. плавленія: 1) 88°—89,5° и 4) 110°— 112°. Изъ первой удалось въ концѣ получить кислоту съ постоянной темп. пл. 93,5°—94°, а изъ 4-й—кислоту 119,5°. Третья фракція раздѣлилась на обѣ эти кислоты. Растворимость кислоты 93,5° — 94° при 18,0°: 1,5280 грм. въ 100 ч. раствора; т. е. эта кислота почти вдвое легче растворима въ водѣ, чѣмъ первая, и не смотря на то, при кристаллизаціи поперемѣнно выдѣляется раньше то менѣе растворимая, то болѣе. При смѣшеніи водныхъ растворовъ этихъ двухъ кислотъ и при послѣдующей кристаллизаціи получена кислота съ т. пл. 76,°5 — 78°.

Итакъ симм. αα-діэтилглутаровая кислота извѣстна теперь въ двухъ изомерныхъ формахъ, смѣшеніемъ которыхъ получается третья кислота, плавящаяся ниже своихъ компонентовъ.

Азотистая кислота не вызываетъ изомеризаціи этихъ кислотъ. Вышеплавящаяся кислота образуетъ жидкій ангидридъ, а нижеплавящаяся ангидрида со-

всѣмъ не даетъ, почему для первой нужно допустить соотвѣтствующее положеніе карбоксиловъ, а для второй—наоборотъ.

Кистяковскій, В. А. «Опредѣленіе молекулярнаго вѣса веществъ въ жидкомъ состояніи».

Молекулярный вѣсъ жидкости имѣетъ значеніе для химика не только потому, что наши основныя молекулярныя теоріи съ выясненіемъ этой величины распространяются на жидкое состояніе вещества, но также и потому, что эта величина можетъ быть приведена въ связь съ нѣкоторыми чисто химическими вопросами. Еще въ 1890 году докладчикъ высказалъ положеніе, что образованіе молекулярныхъ соединеній (тогда это положеніе было высказано для двойныхъ солей) находится въ феноменологической связи съ комплексностью образующихъ эти соединенія молекулъ. Оказывается, что возможно распространить это правило вообще на комплексныя молекулы, находящіяся въ подвижномъ расновѣсіи. Если признать, напр., согласно Рамзаю и др., для жидкой воды диссоціирующія комплексныя мелекулы: $(H_2O)_n \rightleftarrows (H_2O)_{n-1} + H_2O$ и для спирта, хотя-бы для простоты, диссоціирующія двойныя молекулы: $(C_2H_6O)_2 \rightleftarrows C_2H_6O + C_2H_6O$, тогда для растворовъ спирта въ водѣ нужно признать молекулы $C_2H_6O(H_2O)_{n-1}$, что вполнѣ совпадаетъ съ выводами проф. Д. И. Менделѣева и съ найденнымъ въ водныхъ растворахъ спирта отсутствіемъ двойныхъ молекулъ спирта. Еще рѣзче бросается въ глаза данное явленіе для уксусной кислоты. Можно быть убѣжденнымъ, что замѣчательный классъ соединеній бромистаго и хлористаго алюминія и т. п. стоитъ въ связи съ комплексностью ихъ молекулъ (Al_2Br_6, Al_2Cl_6, и т. п.). Найденный проф. М. И. Коноваловымъ въ растворахъ бромистаго этилена молекулярный вѣсъ бромистаго алюминія вполнѣ подтверждаетъ этотъ взглядъ, указывая на то, что тамъ образуется соединеніе $AlBr_3(C_2H_4Br_2)n$. Для опредѣленія молекулярнаго вѣса веществъ въ жидкомъ состояніи примѣняется Рамзай-Этьезовскій методъ, основанный на опредѣленіи капиллярнаго подъема для жидкостей въ безвоздушномъ пространствѣ. Формула Рамзая-Этьеза не была выведена теоретически. Докладчикъ рядомъ теоретическихъ зависимостей вывелъ формулу, которая читается: энергія поверхностнаго натяженія, дѣленная на соотвѣтствующую абсолютную температуру при корреспондирующихъ температурахъ для всѣхъ жидкостей одна и та-же величина. Примѣненная къ даннымъ Рамзая эта формула позволила вычислить молекулярный вѣсъ, при чемъ полученныя величины близки къ теоретическимъ. Значительное упрощеніе получается, если вспомнить, что температуры кипѣнія для всѣхъ не ассоціированныхъ жидкостей лежатъ очень близко къ корреспондирующимъ температурамъ. Если допустить, что температуры кипѣнія такихъ жидкостей корреспондирующія температуры и сдѣлать соотвѣтствующія вычисленія молекулярнаго вѣса изъ Шифовскихъ данныхъ, получаются величины, близкія къ теоретическимъ. Значительныя отступленія получаются только для нѣкоторыхъ углеводородовъ жирнаго ряда, что, быть можетъ, указываетъ на нихъ, какъ на смѣси (наприм. каприленъ, діизобутилъ, также мной изслѣдованный діизобутиленъ и т. д.), или быть можетъ наблюденія Шифа неточны. Отчасти для рѣшенія этого вопроса, а главнымъ образомъ для общей цѣли опредѣленія молекулярнаго вѣса веществъ въ жидкомъ состояніи, докладчикъ выработалъ методъ, позволяющій сравнительно простыми пріемами опредѣлять капиллярный подъемъ жидкостей въ безвоздушномъ пространствѣ при любыхъ легко доступныхъ температурахъ. Пока

опредѣлены молекулярные вѣса четыреххлорнаго олова, бромистаго аллила, каприлена (C_8H_{16}) и діизобутилена (C_8H_{16}). Полученныя величины хотя въ послѣднихъ двухъ случаяхъ отступали отъ теоретическихъ (что вполнѣ согласно съ Шифомъ), но все-же позволяли судить о молекулярномъ вѣсѣ этого вещества. Интересно поэтому остановиться на какомъ-либо углеводородѣ формулы C_8H_{16} или C_9H_{18}, за строгую индивидуальность котораго можно было-бы ручаться. Докладчикъ надѣется, что этотъ простой методъ встрѣтитъ сочувствіе среди изслѣдователей въ области органической химіи, уже хотя-бы потому, что каждая новая физическая величина расширяетъ наши знанія объ изслѣдуемыхъ веществахъ.

А. А. Яковкинъ дѣлаетъ замѣчаніе: до послѣдняго времени для опредѣленія величины молекулъ химики пользовались методомъ измѣренія объема, занимаемаго тѣломъ въ состояніи газа или раствора. Этотъ методъ привелъ къ отождествленію понятій о физической и химической молекулахъ. Въ послѣднее время явилась попытка опредѣлять величину молекулы въ жидкомъ состояніи—измѣреніемъ нѣкоторыхъ константъ ихъ (капиллярной постоянной, скрытой теплоты испаренія и т. п.); эти методы приводятъ къ заключенію, что величины химическихъ молекулъ (какъ реагирующихъ массъ) и физическихъ являются иногда различными. Такое различіе наводитъна мысль что новые методы, какъ основанные на иныхъ принципахъ, не всегда пригодны для опредѣленія величины молекулъ.

Г. К. Деккеръ замѣчаетъ, что изъ общихъ свойствъ кислорода и гидроксильныхъ соединеній объясняется существованіе аналогичнаго аммоніумъ-гидроксиду оксоніумъ-гидроксида $H_2 : O . HOH$ съ четырехвалентнымъ кислородомъ. Полимолекулярныя частицы воды могутъ имѣть аналогичное строеніе съ нѣсколькими четырехэквивалентными атомами кислорода. Можно представить себѣ также кольцо, состоящее изъ нѣсколькихъ четырехвалентныхъ атомовъ кислорода, изъ которыхъ каждый насыщенъ еще двумя водородами.

Кондаковъ, И. Л. «О синтезахъ въ гидроароматическомъ ряду подъ вліяніемъ хлористаго цинка».

Зерновъ, В. С. «Синтезъ диметилянтарныхъ кислотъ подъ дѣйствіемъ солнечныхъ лучей».

Выдѣленіе іода изъ органическихъ іодюровъ подъ вліяніемъ свѣта сопровождается очевидно освобожденіемъ съ нимъ радикала, который, смотря по условіямъ, подвергается тѣмъ или инымъ дальнѣйшимъ измѣненіямъ, причемъ возможно соединеніе двухъ такихъ освободившихся группъ въ новую болѣе сложную органическую частицу, напр. изъ іодистаго этила этимъ путемъ можетъ быть полученъ бутанъ (Франкландъ).

Встряхиваніемъ α-іодпропіоноваго эфира на солнечномъ свѣтѣ въ спиртовомъ или бензольномъ растворѣ съ металлической ртутью былъ полученъ продуктъ, который по анализу, температурѣ кипѣнія (219°—221°) и удѣльному вѣсу ($d^0_0=1,0237$; $d^{18}_0=1,0071$) оказался тождественнымъ съ малеиноиднымъ эфиромъ диметилянтарной кислоты,—описанной проф. Н. Д. Зелинскимъ. При омыленіи 10%-нымъ растворомъ ѣдкаго кали въ алкоголѣ, эфиръ далъ обѣ диметилянтарныя кислоты: фумароидную (менѣе растворимую въ водѣ) съ темп. плавл. 192° и малеиноидную съ т. плав. 116°—118°.

Въ виду того, что предварительное переведеніе половины эфина разведенной амальгамой натрія въ ртутное соединеніе не только не облегчаетъ реакціи,

но даже затрудняетъ ее, слѣдуетъ принять, что реакція протекаетъ по уравненію:

$$2\ CH_3CHJCO_2C_2H_5 = J_2 + \begin{array}{l} CH_3CH.CO_2C_2H_5 \\ \quad | \\ CH_3CH.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Почетнымъ предсѣдателемъ на слѣдующее засѣданіе избранъ С. Н. Реформатскій.

27-го Декабря.

Утромъ было соединенное засѣданіе секціи химіи и Химическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества; протоколъ см. первый выпускъ, отдѣлъ первый, стр. 1.

Вечеромъ соединенное засѣданіе Русскаго Физико-Химическаго Общества и секцій химіи и физики; протоколъ см. общій отдѣлъ перваго номера.

28-го Декабря.

Предсѣдательствуетъ почетный предсѣдатель С. Н. Реформатскій.

Почетнымъ секретаремъ выбранъ А. Н. Реформатскій.

Сдѣлали доклады:

Богоявленскій, А. Д. «О вліяніи примѣсей на теплоемкость твердыхъ тѣлъ».

Общіе выводы, къ которымъ приходитъ докладчикъ, слѣдующіе:

Въ твердомъ веществѣ, далеко до точки плавленія, начинается переходъ вещества въ жидкость. Примѣси способствуютъ этому переходу. Сильное возрастаніе теплоемкости твердаго тѣла по мѣрѣ приближенія къ точкѣ плавленія—ненормально и объясняется тѣмъ, что вещество неоднородно. Вблизи точки плавленія мы имѣемъ дѣло не съ твердымъ веществомъ, а съ системой: твердое тѣло+жидкость. По мѣрѣ очищенія вещества кривая теплоемкости выпрямляется и приближается къ прямой. Неоднородность вещества легко обнаружить при помощи обратимаго калориметра. Методъ обратимости требуетъ двухъ опредѣленій: одно прямое, при которомъ нагрѣтое тѣло погружается въ холодный калориметръ, другое обратное: холодное тѣло—въ нагрѣтый калориметръ. Потеря тепла при переносѣ тѣла изъ нагрѣвателя можетъ быть опредѣлена, такимъ образомъ, численно. Калориметрическою жидкостью служитъ ртуть. Примѣси мѣшаютъ получить твердое тѣло въ перегрѣтомъ состояніи. Теплоемкость твердыхъ веществъ, особенно съ низкой точкой плавленія (большинства органич., льда и друг.) опредѣлена неправильно, такъ какъ въ нее вошла и теплота жидкой части+теплота перехода ея въ твердое состояніе. Вещества неопредѣленнаго химич. состава (воскъ, жиръ и др.) не могутъ служить матеріаломъ для физическихъ измѣреній, напр. теплоемкости, благодаря своей неоднородности.

Н. Н. Бекетовъ на сообщеніе А. Богоявленскаго замѣтилъ, что теплоемкость особенно твердыхъ тѣлъ представляетъ собственно сумму теплоты нагрѣванія, т. е. увеличеніе живой силы частицъ и теплоты, производящей работу измѣненія молекулярнаго строенія, что наглядно бываетъ замѣтно для тѣлъ, переходящихъ черезъ вязкое состояніе или различную степень хрупкости, какъ напр. цинкъ. Первая величина указанной суммы и есть идеальная теплоемкость, которая особенно цѣнна для установленія соотношенія между составомъ и тепломъ,

напр. законъ теплоемкости элементовъ, который, вѣроятно, оттого и приблизителенъ, что въ него входитъ и работа измѣненія строенія, различная для различныхъ тѣлъ; поэтому было бы очень интересно, чтобы подобныя работы, какъ докладчика, были бы еще болѣе развиты и найдены условія температуры, при которыхъ по возможности исключалось бы вліяніе работы молекулярной перегруппировки.

Д. П. Коноваловъ по поводу сообщенія А. Д. Богоявленскаго замѣчаетъ, что, быть можетъ, нѣкоторыя неправильности въ величинахъ теплоемкости твердыхъ тѣлъ зависятъ отъ трудностей этихъ опытовъ, а именно отъ плохой теплопроводности твердыхъ органическихъ соединеній и вслѣдствіе этого медленности теплового обмѣна, что можетъ вліять на различіе результатовъ, получаемыхъ съ нагрѣтымъ и ненагрѣтымъ калориметромъ.

Бевадъ, И. И. «О реакціяхъ азотистыхъ соединеній съ цинкорганическими соединеніями».

Опыты съ цинкалкилами, содержащими вторичные спиртовые радикалы, показали, что реакція съ азотистыми эфирами и нитропараффинами для нихъ идетъ вполнѣ сходно съ аналогичными реакціями цинкалкиловъ, содержащихъ первичные спиртовые радикалы. Такъ цинкизопропилъ съ азотистоизопропиловымъ или азотистоизоамиловымъ эфиромъ даетъ въ отличныхъ выходахъ (до 82°/₀ теоретич.) β—диизопропилгидроксиламинъ, представляющій безцвѣтную жидкость съ характернымъ запахомъ, съ темп. кип. $146^1/_2$°—148° при норм. давленіи и 54°—56° при 9 мм., съ уд. в. d^0_0=0,8950 и d_0^{20}=0,8759; онъ даетъ отлично кристаллизующіяся соли к-тъ: HCl, HBr и $C_2H_2O_4$ (кислую и среднюю); оловомъ и соляной к-ой возстановляется въ диизопропиламинъ; на холоду возстановляетъ соли тяжелыхъ металловъ; при окисленіи мѣднымъ купоросомъ даетъ: ацетонъ, диизопропиламинъ, изопропиламинъ и амміакъ. При реакціи нитроэтана съ цинкизопропиломъ образуется β-изопропиламил (втор.)-гидроксиламинъ: $\begin{matrix}(CH_3)_2HC.(CH_3)HC \\ C_3H_7\end{matrix}>NOH$, изомерный съ полученнымъ ранѣе при аналогичной реакціи цинкпропиломъ; онъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ характернымъ запахомъ, съ темп. кип. 52°—55° при 8 мм., съ уд. в. d^0_0=0,898 и d_0^{20}=0,8823, дающую съ к-ами: HCl, HBr и $C_2H_2O_4$ кислыя соли; при возстановленіи даетъ вторичный аминъ: $C_8H_{18}NH$, бензолсульфонамидъ котораго плавится при 93°—94°; при окисленіи даетъ кетоны, образующіе жидкіе оксимы, затѣмъ—изопропиламинъ, амиламинъ и амміакъ; кромѣ того въ продуктахъ окисленія найденъ еще уксусный алдегидъ. Выходъ вещества—33°/₀ теоретическаго.

Кромѣ основныхъ веществъ при указанныхъ реакціяхъ образуются при азотистыхъ эфирахъ соотвѣтствующіе имъ спирты, а при нитропараффинахъ болѣе сложные нитропараффины, и въ обоихъ случаяхъ изопропиловый спиртъ.

Іодцинкизопропилъ съ азотистыми эфирами даетъ β-диизопропилгидроксиламинъ почти въ теоретическихъ количествахъ, съ нитропараффинами же реагируетъ иначе, чѣмъ цинкизопропилъ, съ нитроэтаномъ, напр., образуетъ β—этилизопропилгидроксиламинъ; образованіе послѣдняго возможно чрезъ соединеніе: $C_2H_5N\begin{matrix}C_3H_7 \\ OZnJ \\ OZnJ \\ C_3H_7\end{matrix}$ при отщепленіи группы: C_3H_7OZnJ при разложеніи водою.

Другіе типы азотистокислородныхъ соединеній тоже вступаютъ въ реакцію съ цинкалкилами: метилнитраминъ, діэтилнитрозоаминъ, хлористый нитрозилъ, тетранитрометанъ и азотнокислые эфиры реагируютъ съ цинкэтиломъ, образуя между другими продуктами (въ трехъ послѣднихъ случаяхъ) β—диэтилгидроксиламинъ, а кромѣ того при реакціи съ азотнокислымъ изоамиломъ еще и промежуточный продуктъ состава: $C_5H_{11}ON<^{C_2H_5}_{OH.}$ Изученіе реакцій еще не вполнѣ закончено.

И. Л. Кондаковъ по поводу этого доклада предлагаетъ вопросъ. Какъ производились реакціи галоидцинкалкиловъ на азотистые эфиры и нитросоединенія, т. е. приливались ли послѣднія соединенія къ первымъ, или велась эта реакція въ какихъ-либо растворителяхъ?

Густавсонъ, Г. Г. «Къ теоріи дѣйствія хлористаго алюминія при синтезахъ и разложеніяхъ».

Докладчикомъ найдено, что разложенія гомологовъ бензола подъ вліяніемъ хлористаго алюминія и хлористаго водорода совершаются вслѣдствіе образованія углеводородохлористаго алюминія, напр.,

$$AlCl_3+2\ C_6H_5(C_2H_5)=AlCl_3C_4H_8+2\ C_6H_6$$

Реакція идетъ безъ нагрѣванія прямо при пропусканіи избытка хлористаго водорода въ смѣсь хлористаго алюминія и этилбензола. Хлористый водородъ при этомъ разлагаетъ ароматическіе углеводороды; образующіеся хлорюры и дѣйствуютъ на хлористый алюминій, образуя углеводородъ-хлористый алюминій. Реакція идетъ легко съ этилбензоломъ, пропилбензоломъ, амилбензоломъ, но она совершается труднѣе и требуетъ нагрѣванія для метильныхъ производныхъ бензола. При синтезахъ по Фриделю и Крафтсу совершается то же самое. Первой стадіей реакціи всегда бываетъ образованіе изъ взятаго хлорюра и хлористаго алюминія углеводородохлористаго алюминія, являющагося приэтомъ въ видѣ соединенія съ ароматическимъ углеводородомъ, взятымъ для реакціи. Такъ какъ въ этихъ соединеніяхъ водородъ ароматическихъ углеводородовъ пріобрѣтаетъ свойство замѣщаться спиртовыми радикалами, то избытокъ взятаго хлорюра и идетъ для прямыхъ цѣлей синтеза. Такимъ образомъ опредѣленное количество хлорюра, взятое для синтетическаго полученія углеводорода, дастъ послѣдняго тѣмъ менѣе, чѣмъ болѣе взято хлористаго алюминія. При дѣйствіи хлорюровъ спиртовъ на соединенія углеводородохлористаго алюминія съ ароматическими углеводородами, онъ также подвергается дѣйствію хлорюровъ, утрачивая мало по малу способность къ соединеніямъ и параллельно съ этимъ—способность къ активированію ароматическихъ углеводородовъ. $AlCl_3C_4H_8$ и $AlBr_3C_4H_8$ могутъ быть перегнаны подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Изслѣдованіе будетъ продолжено и для другихъ галоидныхъ соединеній.

М. И. Коноваловъ указываетъ, что онъ изъ своихъ многихъ опытовъ надъ полученіемъ ароматическихъ углеродовъ по Фриделю и Крафтсу пришелъ эмпирически къ тому же выводу, что и докладчикъ: надо брать поменьше галоиднаго алюминія; опытъ показалъ, что удобнѣе всего брать 10% галоиднаго алюминія противъ галоиднаго радикала. При синтезѣ фенилдигидропинена Коноваловъ также замѣтилъ образованіе комплекснаго соединенія хлоргидрата пинена и бензола.

И. В. Егоровъ замѣчаетъ, что аналогія между діастазомъ и двойнымъ соединеніемъ галоиднаго соединенія алюминія и углеворода проявляется между прочимъ въ томъ, что какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ способность къ реагированію связяна съ присутствіемъ зольныхъ составныхъ частей.

Вальденъ, П. И. „О многоатомномъ кислородѣ и основныхъ его свойствахъ".

Н. Д. Зелинскій замѣтилъ, что въ изслѣдованномъ докладчикомъ случаѣ сложнаго соединенія находятся 2 двойныя связи и слѣдовательно онѣ также могутъ оказывать вліяніе на общій характеръ соединенія; я думаю, что пора поставить на очередь и вопросъ объ основномъ характерѣ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, этиленной связи. Байеръ сдѣлалъ предположеніе объ основныхъ свойствахъ двойной связи, но сейчасъ же отъ него отказался. Мнѣ представляется вполнѣ возможнымъ найти случаи, гдѣ этиленная связь, присоединивъ кислоту, даетъ электролитъ.

Ф. Ф. Селивановъ указываетъ, что четырехатомность кислорода нельзя признать постоянной. Она проявляется лишь при опредѣленныхъ условіяхъ.

М. Г. Кучеровъ по поводу доклада П. И. Вальдена замѣтилъ, что основной характеръ кислорода принадлежитъ къ числу тѣхъ вопросовъ, относительно которыхъ можно только удивляться, какъ сравнительно недавно они стали обращать на себя вниманіе въ смыслѣ положительнаго ихъ рѣшенія. При сравненіи элементовъ типическаго ряда между собой, постепенность въ измѣненіи природы ихъ отъ перваго—Li до N—съ одной стороны и отъ послѣдняго—Fl до O—съ другой стороны никогда не оспаривалась, и только между O и N почему-то долгое время подразумѣвалась цѣлая пропасть. Самъ по себѣ такой разрывъ совершенно непонятенъ и можетъ быть объясненъ развѣ только тѣмъ обстоятельствомъ, что характеръ кислорода выводился преимущественно изъ многокислородныхъ соединеній, гдѣ кислотность его прямо бросается въ глаза. Но при такихъ условіяхъ и ближайшій его сосѣдъ, N—элементъ завѣдомо основной,—проявляетъ вполнѣ кислотную природу: азотистоводородная к. (HN_3), напримѣръ, есть рѣзкая кислота. Если же столь близкая аналогія между элементами сказывается на подобныхъ высшихъ стадіяхъ соединенія, то вполнѣ позволительно, конечно, предугадывать ее и на низшихъ ступеняхъ соединеній, содержащихъ и тотъ, и другой элементы въ минимальномъ числѣ атомовъ.

Ф. М. Флавицкій замѣтилъ, что различный характеръ кислородныхъ соединеній обусловливается числомъ его атомовъ. Измѣненія свойствъ типическихъ окисловъ показываетъ, что по мѣрѣ возрастанія числа атомовъ кислорода, основные окислы постепенно переходятъ въ болѣе и болѣе сильные—ангидридные. Это обратно измѣненію свойствъ водородныхъ соединеній, въ которыхъ металлическій характеръ совершенно подавляется атомами галоидовъ въ галоидоводородахъ, но въ амміакѣ три атома водорода обусловливаютъ преобладаніе металлическихъ свойствъ.

С. Н. Реформатскій объявляетъ перерывъ засѣданія на одинъ часъ и предлагаетъ почетнымъ предсѣдателемъ на продолженіе засѣданія П. И. Вальдена.

2 часа дня.

Засѣданіе возобновляется; почетный предсѣдатель П. И. Вальденъ.

Сдѣланы доклады:

Вальденъ, П. И. „О не нормальныхъ электролизахъ“.

В. А. Кистяковскій спрашиваетъ, не возможно-ли допустить здѣсь образованіе комплексныхъ соединеній J или JCl съ растворителемъ. Комплексность, какъ извѣстно, повышаетъ провидимость.

А. А. Байковъ замѣчаетъ, что въ виду того, что въ случаяхъ, доложенныхъ докладчикомъ, не удалось констатировать явленіе электролиза, возможно предположить, что здѣсь жидкая система является проводникомъ перваго класса, тѣмъ болѣе, что іодъ значительно отличается по своимъ свойствамъ отъ галоидовъ и нѣсколько приближается къ металламъ.

Д. П. Коноваловъ по поводу сообщенія замѣчаетъ, что растворы, проводящіе токъ безъ электролиза, извѣстны: именно растворы щелочныхъ металловъ въ жидкомъ амміакѣ, которые, хорошо проводя токъ, не даютъ продуктовъ электролиза, а лишь измѣненіе концентраціи раствора. Здѣсь причины, повидимому, въ томъ, что продукты электролиза, амміакъ и щелочной металлъ, у электродовъ даютъ первоначальное соединеніе. Желательно также рядомъ съ наблюденіями электропроводности іода пересмотрѣть вопросъ о величинѣ его атомнаго вѣса въ виду вновь возникшаго затрудненія въ распредѣленіи іода и теллура въ системѣ. Не содержитъ ли іодъ, хотя-бы очищенный по Стасу, примѣсь другого элемента?

Михайленко, Я. И. „Новыя опытныя данныя по вопросу о соотношеніи между молекулярнымъ вѣсомъ растворенныхъ тѣлъ и плотностью растворовъ“.

Для опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ тѣлъ по пониженію упругости пара растворовъ пользуются извѣстной формулой Рауля—Вантъ-Гоффа $\frac{P_0-P_1}{P}=\frac{n}{N+n}$ (1), представляющій законъ измѣненія упругости пара раствора съ составомъ жидкой фазы, при чемъ составъ раствора опредѣленъ отношеніемъ числа молекулъ растворенңаго тѣла (n) къ общему числу молекулъ ($n+N$), образующихъ растворъ (P_0 и P_1 обозначаютъ упругость пара чистаго растворителя и раствора). Формула (1) можетъ быть переведена такимъ образомъ: если изъ 100 молекулъ растворителя вынуть одну молекулу и замѣнить ее молекулой посторонняго тѣла, напр., нелетучаго, то концентрація растворителя въ газообразной фазѣ уменьшится во столько же разъ, насколько меньше стало молекулъ растворителя въ жидкой фазѣ. Если сдѣлать предположеніе, что при такой замѣнѣ объемъ жидкой фазы не измѣнится, то законъ Рауля—Вантъ-Гоффа выразится такъ: измѣненіямъ концентраціи растворителя въ газообразной фазѣ (плотность пара) отвѣчаютъ измѣненія концентраціи растворителя въ жидкой фазѣ (парціальная плотность растворителя).

Смыслъ закона Рауля—Вантъ Гоффа тогда долженъ быть понятъ такъ: пусть взято 100 мол. растворителя; вынемъ 1 молекулу и при помощи какихъ либо приложенныхъ силъ растянемъ жидкость такъ, чтобы она заняла первоначальный объемъ; плотность газообразной фазы будетъ теперь равна $^{99}/_{100}$; чтобы держать жидкость въ прежнемъ объемѣ и безъ помощи приложенныхъ силъ, очевидно, нужно прибавить къ жидкости или взятую раньше молекулу самаго растворителя или молекулу какого угодно другого тѣла (т. е. такое количество какого угодно вещества, которое имѣетъ осмотическое давленіе равное одной молекулѣ растворителя).

Если черезъ S_0 обозначимъ плотность чистаго растворителя, а черезъ S_1

парціальную плотность растворителя въ растворѣ, то законъ Рауля—Вантъ Гоффа выразится такъ:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{S_0 - S_1}{S_0} = \frac{n}{N + n}$$

Парціальная плотность вычисляется по формулѣ

$$S_1 = S \times \frac{100 - P}{100},$$ гдѣ означаютъ:

S — плотность раствора, P — содержаніе раствореннаго тѣла въ 100 в. ч. раствора.

Для повѣрки формулы (2) въ частности и вообще для рѣшенія общаго совершенно неразработаннаго вопроса: какъ измѣняется плотность газообразной фазы растворителя или раствореннаго тѣла въ зависимости отъ ея плотности (парціальной) въ жидкой фазѣ—было предпринято систематическое изслѣдованіе сравненія извѣстнаго уже опытнаго матеріала, а затѣмъ—такъ какъ данныя литературы оказались слишкомъ недостаточны,—опытныя опредѣленія упругостей пара растворовъ и ихъ плотностей.

Перечисленіе уже извѣстнаго опытнаго матеріала показало, что для водныхъ растворовъ неэлектролитовъ формула (2) въ извѣстномъ приближеніи удовлетворяется (Я. И. Михайленко. О связи между упругостью пара и плотностью. Кіевъ. 1900).

Для измѣренія упругости пара растворовъ былъ примѣненъ методъ кипѣнія въ той формѣ, въ какой онъ былъ разработанъ проф. Г. Кальбаумомъ.

Оказалось, что для водныхъ растворовъ не электролитовъ уравненіе (2) удовлетворяется лишь тогда, когда при вычисленіи S принятъ во вниманіе истинный молекулярный объемъ неэлектролита. Молекулярный объемъ, вычисленный такимъ образомъ, дѣйствительно, близокъ къ истинному молекулярному объему, вычисленному по Траубе.

Напр. для $C_{12}H_{22}O_{11}$ вычислено 191, для $C_3H_8O_3$—52, для $(NH_2)_2 . CO$—30; по Траубе $C_{12}H_{22}O_{11}$ имѣетъ молекулярный объемъ 222, $C_3H_8O_3$ — 61, $(NH_2)_2$ CO—31. (Я. И. Михайленко. Объ упругости пара водныхъ растворовъ сахара. Кіевъ. 1901).

Плотности опредѣлены были возможно тщательно, въ пикнометрахъ образца Д. И. Менделѣева. Правая капиллярная трубочка закрывалась не только пришлифованной пробочкой, но и колпачкомъ, что позволяло работать даже съ такими летучими жидкостями, какъ бензолъ и эфиръ.

Постоянныя пикнометровъ были тщательно опредѣлены и всѣ поправки сдѣланы. Опредѣленія сдѣланы при температурѣ 25° и 15°. Измѣрены плотности смѣсей слѣдующихъ паръ жидкостей: эфиръ и анилинъ, эфиръ и нитробензолъ; бензолъ и бромбензолъ, бензолъ и хлорбензолъ, бензолъ и бромистый этиленъ, бензолъ и уксусная кислота, бензолъ и хлороформъ; четыреххлористый углеродъ и анилинъ; растворы іода въ бензолѣ, чере хлористомъ углеродѣ, хлороформѣ, уксусной кислотѣ, нитробензолѣ, бромистомъ этиленѣ, анилинѣ [1]); отдѣльныя опредѣленія въ различныхъ растворителяхъ. Для каждой пары жидкостей сдѣлано не менѣе 10 опредѣленій.

---

[1]) Въ опредѣленіи уд. вѣсовъ растворовъ іода принималъ участіе В. П. Яворскій.

Вычисляемый по плотности молекулярный вѣсъ отличается отъ вычисленнаго по химической формулѣ въ общемъ на 10%, въ крайнихъ случаяхъ на 20%, т. е. методъ плотностей даетъ мол. вѣсъ съ той же степенью приближенія, что и другіе осмотическіе методы. Напр. для бензола C_6H_6—78 найдены слѣд. мол. вѣса: въ бромистомъ этиленѣ—78—89, въ хлорбензолѣ—89, въ уксусной кислотѣ—83—98, хлороформѣ—70—72.

Вычисляемый по плотности молекулярный вѣсъ во всѣхъ приведенныхъ случаяхъ очень мало или почти не зависитъ отъ концентраціи. Молекулярный вѣсъ іода, вычисленный по плотности растворовъ—несмотря на то, что молекулярный вѣсъ растворителя колеблется въ предѣлахъ 78—181 и сами растворители относятся къ различнымъ классамъ органическихъ соединеній, колеблется въ сравнительно небольшихъ предѣлахъ, около 340 (J_2—254, J_3—381).

На основаніи своихъ изслѣдованій надъ уд. вѣсами растворовъ, считаю вѣроятными слѣдующія заключенія: существуетъ рядъ растворовъ (напр. бензолъ и хлорбензолъ, бензолъ и бромбензолъ), для которыхъ вышеприведенное толкованіе закона Рауля—Вантъ-Гоффа строго приложимо, для другихъ приближенно, для третьихъ не приложимо. Первые считаю типическимъ случаемъ явленія растворенія (идеальный растворъ); въ другихъ случаяхъ явленіе растворенія нарушено вторичными явленіями — именно ассоціаціей растворителя и химическимъ взаимодѣйствіемъ между растворителемъ и растворенньмъ тѣломъ.

Констатированіе существованія идеальныхъ растворовъ ведетъ къ слѣдующимъ важнымъ слѣдствіямъ:

1) возможность измѣненія объема жидкости безъ измѣненія внутренней энергіи (дѣйствительно при смѣшеніи C_6H_6 и C_6H_5Cl тепло не выдѣляется);

2) выдѣленіе тепла при раствореніи нужно относить всецѣло на счетъ побочныхъ процессовъ;

3) отступленіе отъ закона Маріотта — Гей-Люссака нужно искать не въ схемѣ Фан-дер-Ваальса, а въ ассоціаціи молекулъ газа.

А. А. Яковкинъ замѣчаетъ, что предположеніе Я. И. Михайленко, что концентрація растворителя пропорціональна упругости его пара, находится въ противорѣчіи съ положеніемъ Нернста, что упругость пара пропорціональна только активной массѣ растворителя. Поэтому, методъ докладчика примѣнимъ только къ тѣмъ исключительнымъ случаямъ, когда нѣтъ взаимодѣйствія между растворенньмъ тѣломъ и растворителемъ. Кромѣ того, если предположеніе докладчика справедливо, то молекулярный вѣсъ эфира, раствореннаго въ водѣ, долженъ быть меньше 18 (мол. вѣса воды); между тѣмъ кріоскопическимъ методомъ онъ найденъ нормальнымъ и равнымъ 74, соотвѣтственно формулѣ эфира $C_4H_{10}O$.

Ив. Ф. Шредеръ, по поводу доклада Михайленко, замѣчаетъ: Вопросъ о существованіи растворовъ съ минимумомъ химическаго взаимодѣйствія безусловно важенъ для пониманія явленій въ растворахъ, и работа докладчика является продолженіемъ вопроса, затронутаго въ работахъ В. Ф. Алексѣева и Ф. Брауна въ 80-хъ годахъ, объ участіи въ актѣ растворенія двухъ факторовъ — химическаго и физическаго. Выдѣленіе растворовъ съ минимальнымъ участіемъ фактора химическаго въ особую группу было положено мною въ основу моей работы надъ зависимостью растворимости отъ температуры плавленія и привело къ обнаруженію весьма простой зависимости между этими величинами, вытекающей изъ простоты выраженія осмотическаго давленія: въ этомъ слу-

чаѣ оно пропорціонально молекулярной концентраціи; такимъ образомъ мое мнѣніе вполнѣ подтвердилось. Въ виду того, что въ настоящее время многими такая дифференцировка на химическій и физическій факторы весьма неохотно допускается, а многіе полагаютъ, что растворообразованіе есть дѣло химическихъ силъ par excellence, то я очень радуюсь появленію работы, еще разъ эту сторону явленія выдвигающую.

Осиповъ, П. И. «Къ исторіи хлористыхъ соединеній ванадія».

Со времени классическихъ изслѣдованій Роско прошло болѣе 30 лѣтъ; наука обогатилась многими важными методами изслѣдованія; интереснымъ представлялось пополнить исторію ванадіевыхъ соединеній новыми данными.

Четыреххлористый ванадій, VCl_4, получался пропусканіемъ смѣси $VOCl_3$ и хлора надъ накаленнымъ углемъ. Т. кип. 151°,5. Изъ четырехъ опредѣленій хлора въ среднемъ найдено 73,49%, по теоріи—73,53%.—Удѣльный вѣсъ—d_{12}^{12}=1,8327 и d_{18}^{18}=1,8296 (по Роско при 8°—1,8363 и при 30°—1,8159). Плотность пара по В. Мейеру (въ парахъ бензойнометиловаго эфира) найдена—6,71, по теоріи—6,67 (Роско способомъ Дюма нашелъ 6,99).

Хорошо растворяется въ бензолѣ, нитробензолѣ и уксусной кислотѣ; съ $C_2H_4Br_2$ даетъ краснобурыя хлопья.

Молекулярный вѣсъ по пониженію т. замерзанія:

Въ бензолѣ	(среднее изъ 5-ти)—192,2	(теор. 194)
» уксусной к.	(» » 4-хъ)—94,5	»
» нитробензолѣ	(» » 4-хъ)—569	»

Растворы краснобураго цвѣта; уксусный растворъ послѣ перваго отчитыванія и оттаиванія становится голубымъ по мѣрѣ повышенія температуры. Служившая для опытовъ уксусная к. плавилась при 16°,48, тогда, какъ абсолютная по Рюдорфу плав. 16°,75, а по Петерсову—16°,55. Былъ сдѣланъ опытъ по Раулю: при раствореніи первой порціи VCl_4 получено M=98, при раствореніи въ этомъ растворѣ второй порціи VCl_4 M=93.

Молекулярный вѣсъ по повышенію т. кипѣнія:

въ обыкновенномъ эфирѣ (изъ 2-хъ) . . 182 (теор.—193).

Попутно сдѣлано наблюденіе: VCl_4 даже при 0° нацѣло переводитъ алдегидъ въ паралдегидъ. Попытки получить VCl_5 по способу Фридриха для $PbCl_4$, а равно дѣйствіемъ P_2O_5 при темп. кипѣнія воды и при охлажденіи на $VOCl_3$ въ смѣси съ HCl и HBr не удались.

Трихлорокись ванадія, $VOCl_3$, лучше всего получается дѣйствіемъ хлора на V_2O_3. Т. кип. 126°.

Опредѣленіе хлора: въ одной порціи (среднее изъ 2-хъ)—61,12%, въ другой (тоже изъ 2-хъ)—61,22; по теоріи—61,25. Удѣльный вѣсъ: $d_{11,8}^{11,8}$ = = 1,842 и $d_{24,7}^{24,7}$ =1,8249 (по Роско при 14,5°—1,841, при 24°,6—1,828).

Плотность пара по спос. В. Мейера въ парахъ фенола найдена—5,98, по теоріи—6,0 (по Роско методомъ Дюма—6,108).

Молекулярный вѣсъ по пониженію т. замерзанія:

въ бензолѣ	(среднее изъ 3-хъ)—176,2	(теор. 173,5)
» уксусной к.	» (тоже) —165,8	

Съ водою реагируетъ энергично даже при пониженной температурѣ (1°,5), выдѣляя тепло. Повидимому, теплота реакціи съ водою близка къ 39 кал. (точнѣе 38,77) на граммолекулу.

При сохраненіи воднаго раствора, а также разбавленіи наблюдается измѣненіе окраски. Начаты измѣренія электропроводности.

Работы производились Новосильцовымъ, Немцовичемъ и Петренко, продолжаются Агафоновымъ и Елагинымъ.

Осиповъ, И. П. и Коршунъ. «Синтезъ 1,4-диметил-3-пирролкарбоноваго эфира».

Вельтнеръ получилъ діацетопропіоновый эфиръ въ нечистомъ состояніи; позже однимъ изъ докладчиковъ тотъ же эфиръ былъ полученъ въ болѣе чистомъ состояніи, дѣйствуя монохлорацетономъ на натрацетоуксусный эфиръ. Такъ онъ полученъ былъ и въ этотъ разъ; послѣ четырехъ дробныхъ перегонокъ подъ уменьшен. давленіемъ была выдѣлена порція съ т. кип. 145° при 20—21 мм. Жидкость соломенножелтаго цвѣта, быстро бурѣющая при сохраненіи. Анализъ: C—58,28%, H—7,54% (теор. C—58,06, H—7,52). Руководясь указаніями Раля, эфиръ подвергался дѣйствію спиртов. амміака при 150°. Обмыливаніе щелочью—водною или спиртовою—и разложеніе соли разведен. кислотою даетъ кислоту, загрязненную огромнымъ количествомъ смолообразныхъ продуктовъ. Если брать спиртоваго амміака меньше, то послѣ нагрѣванія запаянной трубки выдѣляются кристаллы, содержащіе 8,46% N (амидъ пирролкарбоновой к. долженъ содержать 20,29% N). Повторнымъ нагрѣваніемъ этихъ кристалловъ съ спиртов. амміакомъ при 160°—180° получается мелко-кристаллическій порошокъ съ красноватымъ оттѣнкомъ и содержаніемъ азота 8,72%. Амиднаго азота въ немъ нѣтъ (получено только 0,19% NH_3).

Поступая по Кнорру, т. е. дѣйствуя амміакомъ въ присутствіи уксусной кислоты при обыкновенной температурѣ, получаютъ растворъ, дающій при перегонкѣ бѣлое кристаллическое вещество съ 8,32% N.

Такъ какъ т. плавленія различнаго происхожденія кристалловъ лежитъ между 116° и 118°, т. е. та же, что у этиловаго эфира диметилпирролкарбоновой кислоты, въ которомъ содержаніе азота равняется 8,38%, то и слѣдуетъ заключить, что при указанныхъ условіяхъ происходитъ замыканіе кольца безъ предварительнаго амидированія. Это навело на мысль, что реакція изъ числа легко идущихъ, что дѣйствительно и подтвердилось: спиртовый амміакъ даетъ тотъ же эфиръ при обыкновенной температурѣ и въ нѣсколько минутъ, а водный чрезъ сутки.

Предварительные опыты показали, что при слабомъ растворѣ (спиртов.) амміака реакція заканчивается въ 3 часа при извѣстномъ отношеніи массъ.

Чичибабинъ, А. Е. «Продукты возстановленія бензилпиридина».

При возстановленіи α и γ бензилпиридиновъ не получается стереоизомерныхъ бензилпиридиновъ, изомерія которыхъ объяснялась бы стереохиміей азота.

Кромѣ бензилпиперидиновъ получаются еще тетрагидропиперидины.

Чичибабинъ, А. Е. «Углеводороды, получающіеся при дѣйствіи галоидныхъ соединеній на пиридинъ».

При дѣйствіи галоидныхъ соединеній на пиридинъ въ открытыхъ сосудахъ и въ запаянныхъ трубкахъ получаются, кромѣ гомологовъ пиридина, предѣльные углеводороды, получающіеся возстановленіемъ галоиднаго соединенія, и непредѣльные углеводороды.

Изъ хлористаго и іодистаго бензила получаются толуолъ и стильбенъ, изъ дифенилбромметана—дифенилметанъ и тетрафенилэтиленъ, изъ трифенилхлорметана и изъ трифенилбромметана—трифенилметанъ.

Какъ промежуточные продукты получены продукты присоединенія къ пиридину типа аммоніевыхъ основаній изъ дифенилбромметана и трифенилбромметана.

Предсѣдательствующій П. И. Вальденъ предлагаетъ почетнымъ предсѣдателемъ на слѣдующее засѣданіе Г. Г. Густавсона.

29-го Декабря.

(10 ч. утра. Засѣданіе секціи).

Почетный предсѣдатель Г. Г. Густавсонъ, благодаря за оказанную ему честь, предлагаетъ передать почетное предсѣдательство Н. О. Зиберъ.

Предложеніе принято при общихъ знакахъ одобренія.

За отсутствіемъ Н. О. Зиберъ, Г. Г. Густавсонъ продолжаетъ предсѣдательствовать.

Почетнымъ секретаремъ выбрана Л. Э. Кауфманъ.

По предложенію предсѣдательствующаго собраніе приступило къ обсужденію мѣста будущаго Съѣзда.

Принято предложеніе П. Г. Меликова избрать мѣстомъ будущаго Съѣзда Одессу.

Деккеръ, Г. К. „О хинолонахъ".

Авторъ указываетъ, что при замѣщеніи въ сложныхъ двойныхъ ароматическихъ кольцахъ—правила замѣщенія, какъ въ хинолиновомъ, такъ и нафталиновомъ кольцѣ одинаковы. Эксперим. часть работы напечатана въ Journal f. pract. Chemie, *1901*, стр. 51. Авторъ замѣчаетъ, что занимается полученіемъ амиловаго оптически дѣятельнаго спирта посредствомъ полученія эфира метилимидотрифенилкарбинола.

Флавицкій, Ф. М. „Объ осмотической плотности веществъ въ растворахъ и въ однородномъ состояніи".

Обычная формула для вычисленія плотности пара можетъ служить также для вычисленія этой величины для газоподобнаго состоянія веществъ въ растворахъ по ихъ осмотическому давленію. Дѣйствительно, зная вѣсъ куб. сант. раствора—d при процентномъ содержаніи—p, получаемъ для раствореннаго вещества вѣсъ куб. сант. $dp/100$. Дѣленіемъ этой величины на вѣсъ куб. сант. водорода, при соотвѣтствующихъ условіяхъ температуры и давленія, находимъ плотность

$$D = \frac{dp}{100} \cdot \frac{(1+0,00367t)}{0,0000896} \cdot \frac{760}{B} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{I}$$

Вычисленія по этой формулѣ, на основаніи величинъ осмотическаго давленія, данныхъ Прeфферомъ для тростниковаго сахара, даютъ плотности, очень близкія къ половинѣ частичнаго вѣса, согласно закону Жерара.

Обратно по частичному вѣсу $M=2D$ можно находить теоретическія величины осмотическаго давленія по формулѣ

$$B = \frac{2}{M} \cdot \frac{dp}{100} \cdot \frac{(1+0,000367t)}{0,000896} \cdot 760 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{II}$$

Формула эта, при замѣнѣ въ ней p на $(100-p)$, даетъ давленіе растворителя, а при $p=100$ и давленіе однородныхъ веществъ. При этомъ для растворителей въ слабыхъ растворахъ и для однородныхъ веществъ получаются очень большія величины, а потому удобнѣе выражать давленіе въ числѣ асмосферъ. Такимъ образомъ при 0° получаемъ: для воды 1240,2 атм., для метильнаго спирта 565, для этильнаго 391,3 и т. д.

Вычисленіе этихъ величинъ удобнѣе всего производить по формулѣ

$$B=\frac{V\,.\,d}{M}\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad \text{III}$$

получаемой изъ II при $p=100$ и $\frac{2(1+0{,}00367t)}{0{,}0000896}=V$, т. е. объему частицы, при 0° равному 22326,4 куб. сант.

Формула III имѣетъ значеніе и независимое отъ осмотическаго давленія. Она выражаетъ, во сколько разъ вѣсъ частичнаго объема жидкаго или твердаго вещества болѣе газообразнаго, принимаемаго за единицу. Такъ какъ $M/V=\delta$, т. е. вѣсу куб. сант. газообразнаго вещества, то получаемъ

$$B=\frac{d}{\delta},$$

т. е. отношеніе вѣсовъ куб. сант. въ жидкомъ или твердомъ состояніи и въ газообразномъ. На этомъ основаніи я предлагаю называть эту величину осмотической плотностью, чтобы показать связь ея съ осмотическимъ давленіемъ, или просто сжатіемъ.

Въ водныхъ растворахъ сумма осмотическихъ плотностей воды и неэлектролитовъ вычисляется обыкновенно менѣе, чѣмъ чистой воды. Для электролитовъ же находимъ болѣе, какъ напр. для жидкихъ растворовъ хлористаго натрія и мѣднаго купороса. Для растворовъ послѣдняго, принимая его въ безводномъ состояніи, вычисляются постепенно возрастающія суммы отъ 1309 въ 1%-мъ до 1326 въ 15%-мъ вмѣсто 1307,6 для воды при 17°. Если мы примемъ въ растворѣ гидратъ $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, то получаются правильно убывающія суммы, начиная съ 1300,9.

Флавицкій, Ф. М. „О химическомъ взаимодѣйствіи твердыхъ веществъ“.

Докладчикъ сообщилъ о химическомъ взаимодѣйствіи твердыхъ веществъ, обнаруживающемся въ огромномъ числѣ случаевъ образованіемъ окрашенныхъ продуктовъ и выдѣленіемъ летучихъ веществъ. Взаимодѣйствіе проявляется при самыхъ разнообразныхъ условіяхъ, начиная съ простого соприкосновенія, напр., при встряхиваніи въ пробиркѣ, далѣе, при растираніи на бумагѣ деревянной палочкой и, наконецъ, при растираніи въ ступкѣ. Легкость полученія реакцій и большое ихъ число даютъ возможность примѣнять ихъ въ цѣляхъ анализа, особенно удобнаго при помощи карманной лабораторіи для изученія химіи твердыхъ веществъ въ примѣненіи къ анализу.

Докладъ сопровождался демонстрированіемъ большого числа реакцій между твердыми веществами.

Л. Ю. Явейнъ, пользуясь случаемъ, указываетъ на опыты, произведенные 2—3 года тому назадъ въ Туринѣ профессоромъ минералогіи Спеціа, которые, повидимому, остались неизвѣстными химикамъ. Спеціа повторилъ опыты Спринга въ особо устроенномъ имъ приборѣ, въ которомъ можно было подвергать смѣси громадному давленію, устраняя возможность всякаго нагрѣванія. Подвергая,

напр., въ своемъ приборѣ смѣсь сулемы и іодистаго калія, совершенно сухихъ, такому же давленію, какъ и Спрингъ, онъ наблюдалъ, что никакой реакціи не происходитъ. Что эта реакція происходитъ въ приборѣ Спринга, объясняется сопровождавшимъ давленіе разогрѣваніемъ.

И. Л. Кондаковъ замѣчаетъ, что интереснѣйшія реакціи между твердыми тѣлами, демонстрированныя докладчикомъ, не опровергаютъ стараго положенія о реагированіи тѣлъ только въ растворахъ, а подтверждаютъ его, такъ какъ и при опытахъ докладчика могли принимать участіе минимальныя количества воды, необходимыя для начала реакцій и затѣмъ для того, чтобы онѣ вслѣдствіе индукціи продолжались далѣе до извѣстнаго предѣла.

Флавицкій, Ф. М. „О взаимодѣйствіи твердыхъ веществъ въ холодильныхъ смѣсяхъ“.

Докладъ состоялъ въ демонстрированіи кривыхъ, выражающихъ законъ, по которому „число частицъ воды и температуры кріогидратовъ опредѣляются или кривыми, выражающими вымерзаніе льда изъ растворовъ, или кривыми растворимости въ тѣхъ типическихъ гидратахъ, на счетъ образованія которыхъ происходитъ взаимодѣйствіе твердыхъ веществъ въ холодильныхъ смѣсяхъ“. Такими типическими гидратами оказываются: для солей и кислотъ галоидныхъ и азотной—семиводный и для сѣрной кислоты и ея солей—десятиводный.

А. А. Байковъ замѣчаетъ: въ настоящее время доказано, что кріогидраты являются механической смѣсью и представляютъ не однородную фазу, но двѣ твердыхъ фазы. Поэтому тотъ фактъ, что кріогидраты часто отвѣчаютъ частичнымъ отношеніямъ, т. е. выражаются цѣлыми числами, должно считать чисто случайнымъ совпаденіемъ, тѣмъ болѣе, что во многихъ случаяхъ составъ кріогидрата выражается отношеніемъ очень сложнымъ, и нѣтъ сомнѣнія, что при абсолютно точномъ опредѣленіи онъ выразился бы ирраціональнымъ отношеніемъ.

Зелинскій, Н. Д. „О производныхъ ацетотриметилена“.

Ацетотриметиленъ, очищенный чрезъ оксимъ, имѣетъ свойства: температура кипѣнія 111°—112° при 754 мм. и $d^{22,5°}_{4°} = 0,8992$. Изъ оксима полученъ аминъ: $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$, темп. к. котораго 93°—94° при 736 мм., уд. в. $d^{20°}_{4°} = 0,8060$. Изслѣдованіе молекулярной рефракціи этихъ производныхъ триметилена указываетъ несомнѣнно на существованіе постояннаго инкремента, который по моимъ наблюденіямъ для однозамѣщенныхъ дериватовъ триметилена $= 0,5$.

Затѣмъ Н. Д. Зелинскій отъ имени своего и студента Невядомскаго сообщилъ о тѣхъ реакціяхъ, которыя привели къ синтезу изопропентриметилена: $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> C = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. Этотъ углеводородъ кипитъ при 71°—72°; изслѣдованіе его молекулярной рефракціи указываетъ на опредѣленный инкрементъ, значеніе котораго равно 0,6. Изопропентриметиленъ по всѣмъ своимъ свойствамъ долженъ быть близокъ къ винилтриметилену Г. Г. Густавсона.

Далѣе докладчикъ сообщилъ о реакціи магнійорганическихъ соединеній на галоидозамѣщенные кетоны различнаго строенія, что даетъ возможность синтезировать соотвѣтствующіе галоидгидрины; строеніе послѣднихъ для нѣкоторыхъ случаевъ таково, что вызываетъ интрамолекулярныя реакціи отпаденія элементовъ воды или галоидоводородной кислоты. При изученіи этихъ реакцій были пока изслѣдованы бромиды ацетопропиловаго и ацетобутиловаго спирта, а также хлорацетонъ.

Затѣмъ было сообщено о томъ, что діацетилъ реагируетъ легко съ магнійорганическими соединеніями и опыты, произведенные по порученію докладчика студ. Георгобіани, привели при реакціи діацетила съ магнійіодметиломъ къ образованію пинакона. Ацетилацетонъ не реагируетъ въ указанномъ направленіи съ магнійіодметиломъ, что нужно объяснить энольной формой даннаго дикетона. Ацетонилецетонъ, въ которомъ несомнѣнно присутствуютъ двѣ кетонныя группы, легко реагируетъ съ магнійіодметиломъ и докладчикъ получилъ въ количественныхъ выходахъ гликолъ слѣдующаго строенія: $(CH_3)_2\,COH\,CH_2\,CH_2\,COH\,(CH_3)_2$; гликолъ этотъ кристаллизуется удлиненными призмами съ т. пл. 92°—93°. Легко растворимъ въ обыкновенныхъ растворителяхъ, а особенно въ хлороформѣ.

По поводу доклада Зелинскаго Ж. И. Іоцичъ сказалъ слѣдующее: „Во вчерашнемъ засѣданіи по поводу доклада М. И. Коновалова я заявилъ, что работаю надъ реакціей синтеза галоидопроизводныхъ спиртовъ α, β и γ дѣйствіемъ магнійорганическихъ соединеній на галоидопроизводныя алдегидовъ и кетоновъ. Здѣсь могу добавить, что кромѣ указанныхъ, полученныхъ мною спиртовъ, я произвелъ синтезъ α-хлордиметилфенилкарбинола дѣйствіемъ магнійбромбензола на монохлорацетонъ. По моимъ наблюденіямъ, произведеннымъ съ различными бромюрами и іодюрами съ цѣлью полученія галоидопроизводныхъ спиртовъ, выяснилось, что реакція идетъ лучше, если получались магнійорганическія соединенія изъ соотвѣтствующихъ бромюровъ, а не іодюровъ, такъ какъ послѣдніе при реакціи выдѣляютъ іодъ и уменьшаютъ выходъ спирта“.

Годлевскій, И. О. „О цикленѣ“.

Докладчикомъ установлено (по предложенію Е. Е. Вагнера), что при обработкѣ спиртоваго раствора циклена сухимъ хлористымъ водородомъ образуется хлоргидратъ съ т. пл. 150°—152°, который не представляетъ собою прямого производнаго циклена, а является производнымъ камфена. При нагрѣваніи такого хлоргидрата со спиртовымъ ѣдкамъ кали до 80° получается плотный углеводородъ съ т. пл. 50,5°—51,5°, кипящій при 159°—160° (755,6 мм.). Углеводородъ этотъ представляетъ собою камфенъ, ибо съ бромомъ онъ даетъ характерный для камфена бромюръ $C_{10}H_{16}Br_2$ съ т. пл. 90,5°—91°. Кромѣ того цикленъ, подобно камфену, превращается въ уксусный эфиръ изоборнеола при нагрѣваніи его съ уксусною кислотою въ присутствіи сѣрной (способъ Бертрама и Вальбаума). Омыленіемъ эфира изъ него былъ полученъ изоборнеолъ т. пл. 211°—212°, который при окисленіи 1% растворомъ марганцовокаліевой соли далъ камфору. Изъ нея былъ полученъ оксимъ $C_{10}H_{16}NOH$ съ т. пл. 117,5°—118°.

Цикленъ реагируетъ и съ бромомъ. Однако первоначальнаго бромюра бромистаго циклена $C_{10}H_{16}Br_2$ съ т. пл. 170°—171°, повидимому, обратно не получается, но реакція сопровождается обильнымъ отдѣленіемъ бромистаго водорода и результатомъ ея является кристаллическій бромюръ, заключающій въ частицѣ три атома брома. Онъ плавится при 106,5°—107,5°.

Рѣшить, однако, анализомъ, обладаетъ ли полученный бромюръ составомъ

$C_{10}H_{15}Br_3$ или $C_{10}H_{17}Br_3$ невозможно, вслѣдствіе близости процентныхъ отношеній составныхъ частей въ обоихъ бромюрахъ.

Пушинъ, Н. А. „О сплавахъ ртути“.

Докладчикъ дополняетъ свои изслѣдованія плавкости сплавовъ ртути съ Zn, Cd, Pb, Sn и Bi изслѣдованіемъ ихъ электровозбудительной силы и микроструктуры. Опредѣленія электровозбудительной силы (по компенсаціонному методу Поггендорфа) такихъ системъ, какъ M | MX | M + Hg, гдѣ M есть Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, а MX — нормальный растворъ соли металла M и M + Hg — сплавъ, въ которомъ количество Hg послѣдовательно возрастаетъ отъ 0 до 100%, при графическомъ изображеніи разности потенціаловъ, показали, что для сплавовъ Bi, Sn и Zn со ртутью въ результатѣ получаются прямыя линіи; разности потенціаловъ даже при содержаніи въ ртути только 2—3% ат. этихъ металловъ менѣе 1 милливольта, тогда какъ система M | MX | Hg даетъ для Zn—около 1267 милливольтъ
Sn— „ 505 „ Cd—около 985 миллив.
Bi — „ 459 „ (слаб. раств. $Bi(NO_3)_3$ Pb— „ 764 „

Для свинцовыхъ сплавовъ получаются величины, не превышающія 6 миллив., а для кадміевыхъ (Cd—1,75 ат. %)—73 милливол.; при чемъ въ послѣднемъ случаѣ разность отъ 0 до 73 милливол. растетъ постепенно и непрерывно. Выводъ изъ этихъ опредѣленій, вполнѣ согласный съ результатами, добытыми по методу плавкости, тотъ, что при обыкновенныхъ условіяхъ температуры и давленія опредѣленныхъ химическихъ соединеній, не диссоціированныхъ на составныя части, между ртутью съ одной стороны и Zn, Cd, Pb, Sn, Bi съ другой, вопреки имѣвшимся доселѣ литературнымъ даннымъ, не существуетъ.

Выводъ этотъ подтверждается и микроструктурой сплавовъ: Bi, кристаллизованный изъ ртути, даетъ прекрасно образованные ромбоэдры съ углами 87°50′ и 56°32′. Сплавы ртути съ Zn (изслѣдована область между 100% ат. Zn и 40%) и съ Sn (между 100% и 20%) всегда даютъ одну и ту же структуру—6 лучевыя звѣзды съ центральнымъ угломъ въ 60°. Сплавы Hg съ Cd имѣютъ двоякую структуру: одна отвѣчаетъ сплавамъ, содержащимъ Cd болѣе 63 ат. %—полигональные кристаллы, различаемые только въ микроскопъ,—а другая содержащимъ менѣе 63% Cd — древовидныя формы или 6 лучевыя звѣзды — видимыя простымъ глазомъ.

Предсѣдательствующій Г. Г. Густавсонъ, закрывая засѣданіе, объявляетъ занятія Секціи Химіи законченными и предлагаетъ выразить благодарность завѣдующему секціей Д. П. Коновалову, постояннымъ секретарямъ и членамъ Бюро Секціи Химіи.

Предложеніе принято со знаками одобренія.

Общее засѣданіе секцій химіи и физики.

Въ физическомъ Институтѣ въ 7½ ч. вечера. Были сдѣланы сообщенія:

І. І. Косоноговъ. Примѣненіе Герцевскихъ колебаній къ изслѣдованію діэлектриковъ.

Я. И. Михайленко. Демонстрація явленія диффузіи подъ вліяніемъ давленія.

Н. С. Курнаковъ. О плавкости металлическихъ сплавовъ.

А. А. Байковъ и Н. Н. Ляминъ демонстрируютъ микроструктуру металлическихъ шлифовъ.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

О трифенилметилѣ.

М. Корсаковой.

Четырехатомность углерода служитъ основаніемъ всей органической химіи и всѣ до сихъ поръ дѣлавшіяся попытки доказать существованіе углеродистыхъ соединеній съ углеродомъ другой атомности нельзя считать удачными. Тѣмъ интереснѣе являются появившіяся въ самое послѣднее время работы американскаго ученаго Гомберга, которому удалось получить соединеніе, составъ коего нельзя объяснить иначе, какъ допустивъ присутствіе въ немъ одного углероднаго атома, связаннаго только съ тремя одноатомными радикалами.

Фактъ этотъ имѣетъ значеніе не только для химіи углерода, но и вообще для нашихъ представленій относительно атомности элементовъ. До сихъ поръ неизвѣстно ни для одного элемента измѣненія числа сродствъ на одну единицу, всѣ элементы съ перемѣнною атомностью имѣютъ ее либо только четной, либо только нечетной.

Гомбергъ [1]) полагалъ реакціей Фриделя и Крафтса, исходя изъ трифенилхлорметана, получить тетрафенилметанъ, но это ему, не смотря на всѣ попытки, не удалось; все время получались продукты, содержащіе кислородъ съ небольшой лишь примѣсью безкислороднаго вещества, составъ котораго, однако, не отвѣчаетъ тетрафенилметану. Путемъ длинныхъ изслѣдованій Гомбергу удалось выработать наивыгоднѣйшія условія образованія этого соединенія. Оно оказалось на столько жадно соединяющимся съ кислородомъ, что всѣ операціи его полученія обязательно должны быть ведены безъ малѣйшаго доступа воздуха, въ атмосферѣ углекислоты.

Гомбергъ обыкновенно реагировалъ 20-ю граммами Zn на 20 гр. $(C_6H_5)_3CCl$ въ 100 гр. бензола. Реакція заканчивается въ 5—6 дней. Образующійся при ней $ZnCl_2$ отфильтровываютъ, а продуктъ реакціи выдѣляютъ изъ бензольнаго раствора отгонкой бензола подъ уменьшеннымъ давленіемъ или осажденіемъ посредствомъ ацетона или муравьиноэтиловаго эфира. Въ томъ и въ другомъ

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 757.

случаяхъ выдѣляются кристаллы сначала безцвѣтные, но затѣмъ постепенно желтѣющіе. Высушенные въ струѣ CO_2, кристаллы эти дали при сжиганіи:

$$C—93,14\% \text{ и } H—6,51\%.$$

Данныя эти отвѣчаютъ составу трифенилметила $(C_6H_5)_3C$, въ которомъ С—93,74%, а Н—6,26%. Образованіе его можно выразить уравненіемъ: $2(C_6H_5)_3CCl+Zn=2(C_6H_5)_3C+ZnCl_2$.

Трифенилметилъ плавится при 125°—128°, легко растворяется въ бензолѣ, сѣрнистомъ углеродѣ и хлороформѣ и отличается чрезвычайно малой летучестью. Двухчасовое нагрѣваніе до 100° въ атмосферѣ углекислоты почти не подвергаетъ измѣненію вѣсъ нагрѣваемаго трифенилметила.

Сжиганіе, какъ мы указывали, дало результаты вполнѣ хорошіе, но нельзя того же сказать объ опредѣленіи молекулярнаго вѣса [1]). Вмѣсто 243—молекулярнаго вѣса, отвѣчающаго трифенилметилу—Гомбергъ получилъ 330. Число это такого рода, что не позволяетъ рѣшить, имѣемъ ли мы дѣло съ простой или удвоенной частицей трифенилметила.

Химическія свойства этого соединенія однако, повидимому, съ несомнѣнностью доказываютъ, что мы имѣемъ дѣло съ соединеніемъ ненасыщеннымъ. Реакціи присоединенія идутъ съ трифенилметиломъ съ необычайной легкостью. Достаточно малѣйшаго доступа воздуха, чтобы образовалось кислородное соединеніе перекиснаго характера, состава $\begin{matrix}(C_6H_5)_3CO\\|\\(C_6H_5)_3CO\end{matrix}$. Образованіе этой перекиси понятно изъ уравненія: $2(C_6H_5)_3C+O_2=(C_6H_5)_3CO.OC(C_6H_5)_3$.

Перекись представляетъ изъ себя бѣлый кристаллическій порошокъ, плавящійся при 185° и выдѣляющійся изъ прозрачнаго раствора $(C_6H_5)_3C$, какъ только предоставить его дѣйствію воздуха. Перекись нерастворима безъ нагрѣванія ни въ одномъ изъ обыкновенныхъ растворителей и поэтому молекулярный вѣсъ ея не могъ быть въ точности установленъ. Теорія требуетъ 518, а изъ опытовъ найдено было только, что молекулярный вѣсъ выше 400. Для количественнаго опредѣленія выходовъ Гомбергъ поставилъ опытъ слѣдующимъ образомъ: чистый, взвѣшанный $(C_6H_5)_3C$ былъ растворенъ въ бензолѣ и подвергнутъ дѣйствію сухого воздуха. Количество поглощеннаго имъ кислорода оказалось лишь незначительно больше, чѣмъ требуется для образованія перекиси; излишекъ кислорода пошелъ, очевидно, на образованіе нѣкотораго количества продуктовъ высшаго окисленія; Гомбергу, дѣйствительно, удалось выдѣлить одинъ изъ таковыхъ въ видѣ масла, нерастворимаго въ эфирѣ. При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты перекись даетъ трифенилкарбинолъ [2]).

Съ не меньшей легкостью, чѣмъ кислородъ, присоединяются къ трифенилметилу галоиды. Cl и Br присоединяются къ нему даже при—10°. Іодный растворъ при 0° моментально обезцвѣчивается трифенилметиломъ, давая въ высшей степени неустойчивое соединеніе состава $(C_6H_5)_3CJ$ [2]).

Легкость, съ которой идутъ эти реакціи присоединенія, указываетъ, что мы здѣсь имѣемъ дѣло съ $(C_6H_5)_3C$, а не съ $(C_6H_5)_3 \vdots C.C \vdots (C_6H_5)_3$, образованія котораго мы были бы въ правѣ ожидать въ данномъ случаѣ.

---

[1]) Berl. Ber. 34, 2726.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 757.

Для того, чтобы дополнить химическую характеристику $(C_6H_5)_3C$, нужно еще прибавить, что онъ даетъ нитропроизводныя и образуетъ двойныя соединенія съ обыкновеннымъ и уксуснымъ эфирами [1]). Оказывается, что если растворителемъ для трифенилхлорметана взять эфиръ, а не бензолъ, то при прибавленіи Zn сразу выдѣляются прозрачные, желтоватые кристаллы, мало въ эфирѣ растворимые. Кристаллы эти, выдѣленные въ свободномъ состояніи, обнаруживаютъ всѣ свойства трифенилметила — жадно присоединяютъ галоиды и въ присутствіи воздуха даютъ перекись. Анализы показываютъ, однако, что это не чистый трифенилметилъ, а соединеніе его съ эфиромъ состава $2(C_6H_5)_3C+(C_2H_5)_2O$. Если это соединеніе подвергнуть нагрѣванію до 100°, то выдѣляется эфиръ въ томъ количествѣ, въ которомъ онъ долженъ былъ бы выдѣлиться на основаніи этой формулы.

Что касается конституціи этихъ двойныхъ соединеній, то остается невыясненнымъ, входитъ-ли въ нихъ эфиръ въ качествѣ кристаллизаціоннаго или конституціоннаго элемента. Если остановиться на второмъ предположеніи, то всего вѣроятнѣе приписать имъ слѣдующую структуру, справедливость которой, конечно, связана съ вопросомъ о существованіи четырехатомнаго кислорода:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3C \diagdown & & \diagup C_2H_5 \\ & O & \\ (C_6H_5)_3C \diagup & & \diagdown C_2H_5\end{matrix} .$$

Вскорѣ послѣ появленія реферируемой работы Гомберга въ американскихъ же журналахъ появилась статья Норриса [2]), также работавшаго съ трифенилхлорметаномъ. Норрисъ старается объяснить факты, полученные Гомбергомъ, не вводя представленія о трехатомномъ углеродѣ. По его мнѣнію Zn при дѣйствіи на трифенилхлорметанъ вызываетъ выдѣленіе не Cl_2, какъ это принимаетъ Гомбергъ и какъ это вообще нормально происходитъ, а HCl:

$$2(C_6H_5)_3CCl+Zn=2(C_6H_5)_2CC_6H_4+ZnCl_2+2H$$

Какъ уравненіе это показываетъ, разсматриваемая реакція должна непремѣнно сопровождаться выдѣленіемъ водорода.

Въ подтвержденіе своего взгляда Норрисъ приводитъ слѣдующіе факты: въ бензольномъ растворѣ, правда, выдѣленія водорода не замѣчается, но онъ съ несомнѣнностью выдѣляется при замѣнѣ бензола уксусноэтиловымъ эфиромъ. Выдѣляется также HCl при дѣйствіи на $(C_6H_5)_3CCl$ сѣрной кислоты.

Что въ бензольномъ растворѣ не наблюдается выдѣленія водорода, Норрисъ приписываетъ тому, что водородъ въ моментъ своего образованія присоединяется къ бензолу.

Итакъ, по мнѣнію Норриса, въ условіяхъ Гомберга образуется не трифенилметилъ, а соединеніе состава $(C_6H_5)C:C_6H_4$. Соединеніе это Норрисъ считаетъ за дифенилфениленметанъ:

$$\begin{matrix} & & & CH & \\ C_6H_5 \diagdown & & C & & CH \\ & C \langle & | & & | \\ C_6H_5 \diagup & & C & & CH \\ & & & CH & \end{matrix}$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 496 и 22, 757.
[2]) Amer. Chem. Journ. 25, 117.

*

Это, по мнѣнію Норриса, то же самое соединеніе, которое получилъ Гемиліанъ при дѣйствіи высокой температуры на трифенилхлорметанъ. Но какъ согласовать тогда съ только что приведенной формулой формулу перекиснаго соединенія Гомберга, формулу, не согласиться съ которой Норрисъ не считаетъ возможнымъ? Очевидно, что соединеніе состава $\begin{matrix}(C_6H_5)_3C.O\\ |\\ (C_6H_5)_3C.O\end{matrix}$ изъ дифенилфениленметана $(C_6H_5)_2C:C_6H_4$ не можетъ образоваться при дѣйствіи одного кислорода, а только при совмѣстномъ дѣйствіи кислорода и воды (влажности) или перекиси водорода. Въ подтвержденіе этого обстоятельства Норрисъ приводитъ свои опыты, гдѣ сухой воздухъ на трифенилметилъ Гомберга никакого дѣйствія не оказывалъ.

Гомбергъ не оставилъ безъ возраженій соображенія Норриса и безъ провѣрки его опыты. Цѣлымъ рядомъ опытовъ [1]) полученія трифенилметила дѣйствіемъ цинка на трифенилхлорметанъ, растворенный въ уксусноэтиловомъ эфирѣ, ему удалось, повидимому, съ несомнѣнностью доказать, что выдѣленіе водорода наблюдается только тогда, когда пущенные въ реакцію вещества недостаточно тщательно высушены. При совершенно сухихъ веществахъ водорода не выдѣляется вовсе, а чѣмъ уксусноэтиловый эфиръ содержитъ больше влажности, тѣмъ выдѣленіе его становится обильнѣе. Такимъ образомъ, выдѣленіе водорода является результатомъ побочной реакціи воды съ трифенилхлорметаномъ:

$$(C_6H_5)_3CCl + H_2O = (C_6H_5)_3C.OH + HCl; \quad 2HCl + Zn = 2H + ZnCl_2$$

Допущеніе Норриса, что выдѣляющійся въ реакціи водородъ присоединяется къ бензолу, Гомбергъ считаетъ рискованнымъ, принимая во вниманіе вообще ту трудность, съ которой идутъ реакціи присоединенія къ бензолу. Наконецъ, Гомбергъ приводитъ цѣлый рядъ опытовъ, гдѣ при дѣйствіи Hg на $(C_6H_5)_3CCl$ нельзя было при самомъ тщательномъ изслѣдованіи констатировать выдѣленія HCl.

Что касается реакціи съ сѣрной кислотою, то тутъ соляная кислота дѣйствительно выдѣляется, но образованіе ея Гомбергъ объясняетъ слѣдующими равенствами:

$$(C_6H_5)_3CCl + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3CHSO_4 + HCl$$
$$(C_6H_5)_3CHSO_4 + H_2O = (C_6H_5)_3COH + H_2SO_4$$

Не оставилъ безъ провѣрки Гомбергъ также и опытовъ дѣйствія на трифенилметилъ совершенно сухого кислорода; оказалось, что перекисное соединеніе и тутъ образуется и при достаточно продолжительномъ взаимодѣйствіи кислорода и трифенилметила выходъ его весьма близокъ къ теоретическому.

Въ заключеніе своего отвѣта Норрису Гомбергъ замѣчаетъ, что даже если вмѣстѣ съ Норрисомъ принять, что при дѣйствіи Zn на $(C_6H_5)_3CCl$ выдѣляется не Cl_2, а HCl, то все же нельзя допускать образованія дифенилфениленметана— соединенія насыщеннаго, а надо допустить образованіе соединенія, отвѣчающаго формулѣ

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 25, 315.

```
C6H5\   /C6H5
      C
 CH /   \ CH
   ||    ||
 CH \   / CH
      C
     / \
```

и слѣд. содержащаго одинъ углеродный атомъ съ двумя только насыщенными сродствами. Этой формулой, вполнѣ аналогичной формуламъ хиноидныхъ соединеній, какъ и формулой трифенилметила, могутъ быть объяснены всѣ химическія отношенія полученнаго Гомбергомъ интереснаго соединенія. Во всякомъ случаѣ и эта формула требовала бы выдѣленія водорода, а таковаго не наблюдается — это обстоятельство можно, повидимому, считать установленнымъ съ несомнѣнностью.

Какова однако причина, препятствующая образованію тетрафенилметана? Повидимому, здѣсь все дѣло въ величинѣ фенильныхъ группъ; углеродный атомъ, связанный съ тремя фенилами, тратитъ на эту связь такую большую часть своего химическаго сродства, что уже оказывается въ состояніи еще удерживать только элементы вродѣ H, Cl, но никакъ не сложные радикалы — CH_3, C_2H_5 и еще того болѣе C_6H_5.

О сѣрной кислотѣ и ея производствѣ по контактному способу.

Р. Книтша [1]).

Мм. Гг.

Предсѣдатель Нѣмецкаго химическаго общества предложилъ мнѣ сдѣлать передъ вами сообщеніе о сѣрной кислотѣ и ея производствѣ по контактному способу.

Столь лестное для меня предложеніе является, однако, столь же затруднительнымъ для человѣка, вполнѣ ушедшаго въ область техники и не привыкшаго выступать ораторомъ: подобное сообщеніе нужно составить такъ, чтобы оно, съ одной стороны, не слишкомъ бы изобиловало техническими деталями и въ то же время давало бы достаточную пищу для любознательности, удовлетворяя требованіямъ Гофманской аудиторіи.

Не нужно, разумѣется, подчеркивать того, что затронутая тема является чрезвычайно важной въ интересахъ промышленности. Вѣдь сѣрную кислоту можно съ полнымъ правомъ назвать основою не только однихъ минеральныхъ производствъ; въ новѣйшее время, независимо отъ ея примѣненія въ самыхъ

---

[1]) Сообщеніе, сдѣланное въ Нѣмецкомъ химическомъ обществѣ 19 октября 1901 г. (Berl. Ber., 34, 4069).

разнообразныхъ ремеслахъ, она является основнымъ веществомъ и въ органической химіи красящихъ веществъ. Это именно мы наблюдаемъ въ производствѣ ализариновыхъ красокъ, а въ послѣднее время и при полученіи синтетическаго индиго, о чемъ ровно годъ тому назадъ говорилъ съ этого мѣста Генрихъ Брункъ.

Если въ такой важной отрасли промышленности происходитъ полнѣйшій переворотъ, то представляется чрезвычайно интереснымъ выяснить себѣ тѣ открытія и опытныя основанія, которыя сдѣлали возможнымъ такой переворотъ.

За ограниченностью времени я принужденъ отказаться отъ мысли использовать до конца весь имѣющійся громадный матеріалъ и долженъ буду ограничиться изложеніемъ главнѣйшихъ результатовъ работъ Баденскаго анилиноваго и содоваго завода.

Мм. гг., хотя химическій процессъ образованія сѣрной кислоты чрезвычайно простъ, и химизмъ играетъ въ немъ, повидимому, только второстепенную роль, однако этотъ несложный процессъ представляетъ собою чрезвычайно интересный и важный примѣръ реакціи между газообразными веществами, начинающейся только при высокой температурѣ. Реакція между сѣрнистымъ ангидридомъ и кислородомъ, хотя она экзотермическая, протекаетъ, какъ извѣстно, необыкновенно медленно, чѣмъ и объясняется постоянное стремленіе промышленности ускорить этотъ процессъ при помощи катализаторовъ. Вѣдь и старый камерный процессъ основанъ на примѣненіи каталитически дѣйствующаго вещества—азотной кислоты, или ея низшихъ степеней окисленія.

Однако, извѣстно также большое число твердыхъ катализаторовъ, дѣйствіе которыхъ, хотя и начинается при повышенной температурѣ, но, въ силу ихъ агрегатнаго состоянія, не сопровождается потерею вещества. Ихъ главное преимущество передъ газообразными агентами состоитъ въ томъ, что они могутъ оказывать свое каталитическое дѣйствіе даже при полномъ отсутствіи воды, такъ что продуктомъ его является не разведенная сѣрная кислота, какъ при камерномъ процессѣ, а чистый сѣрный ангидридъ.

I. Историческій очеркъ.

Въ исторіи развитія контактнаго способа можно различать четыре періода. Первый ведетъ свое начало отъ Филлипса, открывшаго въ 1831 г. каталитическое дѣйствіе платины при процессѣ образованія сѣрной кислоты. Второй періодъ намѣчается открытіями Вёлера и Маля въ 1852 г., которые замѣтили каталитическое дѣйствіе цѣлаго ряда другихъ тѣлъ и разъяснили механизмъ реакціи для нѣкоторыхъ катализаторовъ. Третій періодъ созданъ трудами Винклера и характеризуется тѣмъ, что въ то время для полученія ангидрида пользовались спеціальными газовыми смѣсями, составъ которыхъ, по тогдашнимъ воззрѣніямъ, особенно благопріятствовалъ количественному теченію реакціи. Наконецъ, въ четвертомъ періодѣ опять вернулись къ употребленію обжиговыхъ газовъ.

Практическія цѣли этихъ работъ отличаются другъ отъ друга въ томъ отношеніи, что первыя изслѣдованія, равно какъ изысканія четвертаго періода, стремились упразднить камерный процессъ; между тѣмъ изслѣдователи третьяго періода послѣ многихъ неудачныхъ попытокъ своихъ предшественниковъ огра-

ничились полученіемъ **дымящей** сѣрной кислоты, которая въ то время еще высоко стояла въ цѣнѣ.

Вообще говоря, каталитическое дѣйствіе платины открылъ Гумфри Деви [1]). Въ январѣ 1817 г. онъ писалъ, что нагрѣтая платиновая проволока, внесенная въ смѣсь кислорода или воздуха съ водородомъ, окисью углерода, этиленомъ, ціаномъ и т. п. газами, раскаляется, и что при этомъ смѣсь газовъ медленно, а иногда и быстро, сгораетъ. Въ 1820 г. Эдмундъ Деви показалъ, что тонко измельченная платина, получающаяся, если осадить платиновый растворъ сѣроводородомъ, обработать осадокъ азотной кислотой, выпарить растворъ и прокипятить остатокъ съ алкоголемъ, раскаляется на воздухѣ, будучи смочена виннымъ спиртомъ, при чемъ спиртъ сгораетъ. Въ 1822 г. Дёберейнеръ нашелъ, что остатокъ отъ прокаливанія хлороплатината аммонія, смоченный спиртомъ, обнаруживаетъ на воздухѣ то же самое явленіе, а въ 1823 г. онъ показалъ, что тонко измельченная платина воспламеняетъ на воздухѣ направленную на нее струю водорода. Основываясь на этомъ наблюденіи, въ 1824 г. Дёберейнеръ устроилъ свое знаменитое огниво.

Честь примѣненія каталитическаго дѣйствія платины къ полученію сѣрной кислоты, какъ уже сказано, принадлежитъ бристольскому фабриканту уксусной кислоты Перегрину Филлипсу младшему, который въ 1831 г. взялъ англійскій патентъ [2]) на свое изобрѣтеніе.

Вскорѣ послѣ этого двое выдающихся нѣмецкихъ ученыхъ, Дёберейнеръ и Магнусъ [3]), подтвердили открытіе Филлипса.

Послѣ того, какъ открытіе Филлипса оставалось забытымъ въ теченіе 17-ти лѣтъ, бельгійскій химикъ Шнейдеръ [4]) приписалъ себѣ открытіе способа про-

---

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. **3—4**, 226.

[2]) Engl. Pat. *1831*, Nr. 6096.

[3]) Въ Pogg. Ann. **24**, 610, Магнусъ подтверждаетъ данныя Филлипса. По его опытамъ, смѣсь сѣрнистаго газа съ кислородомъ или воздухомъ (послѣдній реагируетъ медленнѣе) можно сгустить въ сѣрную кислоту, если нагрѣвать ее съ платиной, взятой лучше всего въ видѣ губчатой массы. Въ томъ же журналѣ, въ концѣ статьи о полученіи кислородныхъ эфировъ при помощи платиновой черни, Дёберейнеръ говоритъ слѣдующее:

«Мнѣ удалось сгустить въ дымящую сѣрную кислоту смѣсь двухъ объемовъ сѣрнистаго газа и одного объема кислорода при помощи гигроскопически влажной платиновой черни».

Если Дёберейнеръ и не упоминаетъ имени Филлипса, все-таки можно быть увереннымъ, что онъ, подобно Магнусу, зналъ объ открытіи Филлипса и что оба они предприняли свои работы для провѣрки его данныхъ.

[4]) Шнейдеръ представилъ одному бельгійскому комитету модель аппарата, въ которомъ онъ въ теченіе цѣлаго дня получалъ сѣрную кислоту, сжигая сѣру. Однако комитетъ, на основаніи утвержденій и опытовъ Шнейдера, вынесъ слѣдующую резолюцію:

1) «что по методу Шнейдера можно производить сѣрную кислоту, не прибѣгая къ азотной кислотѣ или азотнымъ солямъ,

2) «что количество кислоты приближается къ максимуму того, что до сихъ поръ было достигнуто на заводахъ.

3) «но что комитету не извѣстенъ методъ, благодаря которому пемзѣ въ требуемой мѣрѣ сообщается способность связывать сѣрнистый газъ съ кислородомъ воздуха, такъ что онъ долженъ ограничиться ссылкою на слова изобрѣтателя, что его способъ обработки пемзы обходится очень дешево».

Въ чемъ состояла таинственная обработка пемзы — такъ и осталось неизвѣстнымъ. Весьма вѣроятно, однако, что Шнейдеръ хотѣлъ воспользоваться

изводства сѣрной кислоты безъ свинцовыхъ камеръ, воображая, будто онъ нашелъ сильно дѣйствующій катализаторъ въ видѣ обработанной по особому способу пемзы. Хотя это мнимое открытіе вышло въ свѣтъ въ сопровожденіи громкой рекламы [1]), однако оно не имѣло никакого успѣха.

Для характеристики черезъчуръ заманчивыхъ надеждъ того времени какъ нельзя болѣе подходитъ слѣдующее мѣсто письма Клеманъ-Дезорма къ Шнейдеру, написаннаго въ 1835 г., т. е. 4 года спустя послѣ открытія Филлипса. Вотъ оно дословно:

«Я увѣренъ, что самое позднее черезъ 10 лѣтъ можно будетъ готовить сѣрную кислоту въ заводскихъ размѣрахъ изъ ея составныхъ частей, не прибѣгая къ свинцовымъ камерамъ, азотной кислотѣ или азотнокислымъ солямъ; поэтому не падайте духомъ и направьте вашу дѣятельность къ достиженію этой важной цѣли».

Вотъ, Мм. Гг., вы видите, что уже въ 1835 г. цѣль была ясно намѣчена!

Такъ же туманно описалъ свое открытіе Рихардъ Ламингъ, тоже стремившійся найти способъ полученія сѣрной кислоты безъ свинцовыхъ камеръ. И онъ приписываетъ пемзѣ какое то особенное дѣйствіе, которое она пріобрѣтаетъ послѣ слѣдующей обработки: пемзу кипятятъ съ крѣпкой сѣрной кислотой, потомъ переносятъ въ амміачную воду, сушатъ и затѣмъ смѣшиваютъ съ двуокисью марганца въ количествѣ около 1%. Послѣ этого смѣсь нужно еще нагрѣвать въ ретортѣ при 600° Фаренгейта (= 315° Ц.) и дать ей охладиться безъ доступа воздуха.

Здѣсь мы встрѣчаемся съ катализаторомъ, который подобно платинѣ способенъ образовать продукты разныхъ степеней окисленія, а именно съ соединеніями марганца. Но въ этомъ случаѣ полнѣйшая, какъ и у Шнейдера, неудача новаго способа не оправдала возлагавшихся на него надеждъ. По Динглеру взятый Ламингомъ патентъ былъ даже плагіатомъ работы Шнейдера.

Особаго вниманія заслуживаетъ англійскій патентъ 1846 г., взятыйДжулліономъ [2]), потому что въ немъ впервые упоминается о платинированномъ азбестѣ. Этотъ катализаторъ, сдѣлавшійся впослѣдствіе такимъ важнымъ, Джулліонъ хотѣлъ примѣнить для воспроизведенія различныхъ реакцій, между прочимъ и для полученія сѣрной кислоты.

Предвѣстниками второго періода являются только-что упомянутыя работы Ламинга, а также опыты М. К. Блондо [3]) (1849 г.). Послѣдній пропускалъ

плодами открытія Филлипса, не называя имени автора, но вмѣсто того самъ обманулся. Вотъ что онъ, напримѣръ, говорилъ въ 1848 г. про свое проблематическое открытіе:

«Въ новѣйшее время надъ этимъ открытіемъ трудились самые выдающіеся химики: Гей-Люссакъ, Клеманъ-Дезормъ, Дюма, Пайенъ, Бюсси, Шевалье, Пелиго и др. Но попрежнему не хватаетъ аппарата, чтобы можно было обходиться безъ свинцовыхъ камеръ при изготовленіи сѣрной кислоты. Я убѣжденъ, что мнѣ и въ теоріи и на практикѣ удалось рѣшить эту важную проблему».

[1]) Шнейдеръ въ 1884 г. заканчиваетъ описаніе своихъ опытовъ слѣдующими словами:

«Я сдѣлалъ все, чтобы добиться результата, который окажется значительнымъ шагомъ впередъ въ дѣлѣ производства сѣрной кислоты. Моей главной цѣлью было построить аппаратъ, который могъ-бы замѣнить свинцовыя камеры и платиновые кубы; это мнѣ вполнѣ удалось».

[2]) Engl. Pat. *1846*, №. 11425.

[3]) C. R., **29**, 405 [*1849*]. Блондо основывался на наблюденіи Буссеньо, который, будучи въ Америкѣ, наблюдалъ появленіе сѣрной кислоты въ тѣхъ

смѣсь сѣрнистаго ангидрида, водяного пара и воздуха черезъ раскаленную трубку съ глинистымъ пескомъ, содержащимъ желѣзо, и получалъ при этомъ сѣрную кислоту.

Послѣ того, въ 1852 г., послѣдовало открытіе Вёлера и Маля, показавшихъ, что окислы мѣди, желѣза и хрома, равно какъ губчатая платина и платиновая жесть, обладаютъ каталитическими свойствами по отношенію къ смѣси сѣрнистаго ангидрида и кислорода, и что особенно дѣятельными являются смѣси окиси мѣди и окиси хрома. Упомянутые изслѣдователи дали также правильное объясненіе контактнаго дѣйствія: именно, они нашли, что окись мѣди и окись желѣза, нагрѣтыя безъ доступа кислорода, возстановляются сѣрнистымъ ангидридомъ до закиси мѣди и черной закиси желѣза, при чемъ образуется сѣрная кислота. Напротивъ того, окись хрома, нагрѣтая съ сѣрнистымъ ангидридомъ въ отсутствіи кислорода, совершенно не измѣняется, и образованія сѣрной кислоты при этомъ вовсе не происходитъ.

Металлическая мѣдь въ видѣ губчатой массы или ртуть, внесенныя въ смѣсь двухъ объемовъ сѣрнистаго ангидрида и одного объема кислорода, при обыкновенной температурѣ не оказываютъ никакого дѣйствія другъ на друга. Но при нагрѣваніи, если была взята мѣдь, сперва образуется окись мѣди, а потомъ сѣрная кислота.

Далѣе, оба изслѣдователя обратили вниманіе на то обстоятельство, что для образованія сѣрной кислоты вовсе не необходимо присутствіе водяного пара въ газовой смѣси.

Эти важныя наблюденія послужили основаніемъ для позднѣйшихъ изслѣдованій Лунге относительно каталитическаго дѣйствія остатковъ, получаемыхъ при обжигѣ колчедановъ, а также для способа полученія сѣрной кислоты при помощи остатковъ отъ обжиганія пирита, разработаннаго въ послѣднее время «Союзомъ химическихъ заводовъ» [1]).

Въ 1852 г. Петри нашелъ, что кварцъ при 300° также является катализаторомъ.

Въ томъ же направленіи, хотя и безуспѣшно, работали Платнеръ и Рейхъ, примѣняя раскаленный кварцъ.

Чрезвычайно интересно, что Роббе уже въ это время предложилъ въ качествѣ катализатора окись желѣза и измельченную *окалину*.

Для замѣны металлической платины, кромѣ раскаленнаго кварца, Пиріа рекомендовалъ *пропитанную платиновымъ растворомъ пемзу*.

Здѣсь слѣдуетъ упомянуть Торнсуайта [2]) (1854 г.), который снова вернулся къ идеѣ Джулліона—примѣнять платинированный азбестъ—и пользовался въ качествѣ катализатора пемзой, на которую указалъ еще Ламингъ. Далѣе, къ этому періоду относятся работы Альфреда Трумана [3]). Послѣдній пропитывалъ глину хлорной платиной и при краснокалильномъ жарѣ выдѣлялъ оттуда платину на глинѣ [4]).

рѣкахъ, гдѣ по близости находились горѣвшія залежи сѣрнистаго желѣза, газы которыхъ превращались въ сѣрную кислоту вслѣдствіе теплоты горѣнія и подъ вліяніемъ глинистаго песка и шифера.

[1]) D. R.-P. №№ 107995 и 108446.

[2]) Engl. Pat. *1854*, № 188.

[3]) Engl. Pat. *1854*, № 982.

[4]) Въ англійскомъ патентѣ Трумана описано примѣненіе платины или окиси желѣза въ соединеніи съ пемзой и другими пористыми тѣлами для добычи сѣр-

Въ 1854 г. Гундтъ [1]) пропускалъ горячіе обжиговые газы черезъ каналъ, нагрѣвавшійся ихъ собственной теплотою и наполненный камнями, чтобы перевести въ сѣрную кислоту возможно большое количество сѣрнистаго ангидрида и вслѣдъ за этимъ обработывать газы далѣе [2]).

Въ 1855 г. Шмерсаль и Баукъ [3]) получили сѣрную кислоту, пропуская смѣсь сѣрнистаго газа, воздуха и водяного пара надъ нагрѣтыми катализаторами, которые поглощали образующійся продуктъ, и повторяли эту операцію до тѣхъ поръ, пока не перевели въ сѣрную кислоту всего сѣрнистаго газа.

Генри Диконъ [4]), кромѣ патента на свой знаменитый способъ полученія хлора, взялъ въ 1871 г. патентъ, въ которомъ описано приготовленіе сѣрной кислоты при помощи особыхъ катализаторовъ—главнымъ образомъ сѣрнокислой мѣди [5]).

Этимъ заканчивается второй періодъ исторіи развитія контактнаго способа, который, подобно первому, характеризуется тѣмъ, что его дѣятели поставили себѣ задачей достиженіе—если можно такъ выразиться—«великой» цѣли — замѣны камернаго процесса контактнымъ способомъ.

Однако эти стремленія не привели ни къ какому практическому результату: ни разу не удалось удешевить стоимость производства *дымящей* сѣрной кислоты настолько, чтобы оно могло выдержать конкурренцію съ продуктомъ, который получалъ Штаркъ путемъ перегонки шифера, содержащаго желѣзный купоросъ.

Теперь мы пришли къ поворотному пункту въ нашей области, а именно къ къ работамъ Клименса Винклера. Основываясь на своихъ экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ надъ образованіемъ сѣрной кислоты изъ сѣрнистаго газа и кислорода, Винклеръ пришелъ къ тому выводу, что только стехіометрическая смѣсь 2-хъ объемовъ сѣрнистаго газа и 1 объема кислорода можетъ почти сполна превратиться въ сѣрную кислоту, и что всѣ другіе газы, даже кислородъ, оказываютъ вредное вліяніе на теченіе этой реакціи. Такую стехіометрическую смѣсь Винклеръ получалъ очень просто: онъ бралъ обыкновенный гидратъ сѣрной кислоты, разлагалъ его дѣйствіемъ высокой температуры на воду, сѣрнистый ангидридъ и кислородъ и удалялъ отсюда воду. Заставляя затѣмъ газы соединяться, онъ получалъ сѣрный ангидридъ или дымящую сѣрную кислоту.

Его знаменитая работа появилась въ журналѣ Динглера въ 1875 г. Она пользуется такою извѣстностью, что будетъ, пожалуй, излишне приводить оттуда выдержки [6]).

ной кислоты изъ обжиговыхъ газовъ. Здѣсь описано также примѣненіе пористыхъ тѣлъ, пропитанныхъ сѣрнокислыми солями желѣза, мѣди, хрома и марганца, а затѣмъ прокаленныхъ для удаленія сѣрной кислоты и выдѣленія дѣятельныхъ окисловъ.

[1]) Engl. Pat. 16 февр. *1854* г.

[2]) Гундтъ полагалъ также, что съ помощью однихъ только печей (слѣдовательно не прибѣгая къ камерамъ) можно перевести обжиговые газы въ сѣрную кислоту.

[3]) Engl. Pat. *1855*, № 183.

[4]) Engl. Pat. *1871*, №№ 753 и 1682.

[5]) При этомъ Диконъ наблюдалъ, что реакція протекаетъ лучше, если взять воздухъ или *кислородъ въ избыткѣ*. Онъ указываетъ, что въ такомъ случаѣ можно нагрѣть и пропустить бóльшія количества газовъ.

[6]) Положенія, высказанныя Винклеромъ на основаніи его экспериментальныхъ изслѣдованій, гласятъ слѣдующее: «Эти опыты показываютъ, что изъ

Такое представленіе о необходимыхъ условіяхъ контактнаго процесса очень хорошо для того времени уяснило суть дѣла и оказалось чрезвычайно удобнымъ для истолкованія всѣхъ тѣхъ неудачъ, которыя постигли реакцію Филлипса, когда ее хотѣли примѣнить для обработки газовъ, выходящихъ изъ печей для обжига колчедановъ. Въ то время работы Винклера обратили на себя общее вниманіе и долго служили основаніемъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій въ области контактнаго способа. Приблизительно въ то же время на заводѣ Месселя [1]) былъ найденъ такой же способъ и обезпеченъ патентомъ.

Винклеръ далъ также новый и весьма цѣлесообразный способъ приготовленія контактныхъ массъ, воспользовавшись возстановляющей способностью муравьинокислыхъ солей [2]).

Смѣлый шагъ впередъ, сдѣланный Винклеромъ, сразу далъ возможность осуществить въ техникѣ неудачныя до того времени попытки синтеза *дымящей* сѣрной кислоты. Множество заводовъ, между которыми Баденскій анилиновый и содовый заводъ былъ однимъ изъ первыхъ, основываясь на работахъ Винклера, перешло къ новому способу и сломило монополію Штарка въ Богеміи. По этому поводу промышленный міръ долженъ быть чрезвычайно обязанъ Винклеру за вызванный имъ прогрессъ въ области техники.

Вліяніе Винклера распространяется и на дальнѣйшія работы въ этой области. Такимъ является патентъ Гениша и Шредера [3]), которые замѣнили чистый кислородъ воздухомъ, удержавъ сѣрнистый газъ въ чистомъ состояніи. Въ качествѣ поправки на разжижающее вліяніе азота, они вели реакцію подъ давленіемъ, чтобы, какъ сказано въ патентѣ, тѣснѣе сблизить молекулы газовъ. И этотъ способъ примѣнялся на Баденскомъ анилиновомъ заводѣ.

---

100 вѣсовыхъ частей взятаго сѣрнистаго ангидрида при различныхъ отношеніяхъ было переведено въ сѣрную кислоту при употребленіи:

a) смѣси чистаго сѣрнистаго газа съ чистымъ кислородомъ . 73,3 вѣс. ч.
b) смѣси чистаго сѣрнистаго газа съ воздухомъ . . . . . . 47,4 » »
c) газа, содержащаго 4—5 объемныхъ процентовъ сѣрнистаго ангидрида, полученнаго сжиганіемъ сѣры въ струѣ воздуха . . 11,5 » »

Отсюда видно, что дѣйствіе платинированнаго азбеста, а также другихъ катализаторовъ, уменьшается пропорціонально разжиженію сѣрнистаго ангидрида другими индифферентными газами. Само собою разумѣется, что и кислородъ и сѣрнистый ангидридъ становятся индифферентными и вслѣдствіе этого дѣйствуютъ разжижающимъ образомъ, коль скоро они смѣшаны не въ тѣхъ стехіометрическихъ отношеніяхъ, которыя необходимы для образованія сѣрной кислоты, т. е. если тотъ или другой изъ этихъ газовъ взятъ въ избыткѣ. Въ упомянутыхъ выше опытахъ этого не удалось избѣжать, почему вполнѣ могло случиться, что даже при употребленіи чистаго кислорода только около $^3/_4$ сѣрнистаго ангидрида превращалось въ сѣрную кислоту»...

«Извѣстно, однако, что обыкновенная англійская сѣрная кислота подъ вліяніемъ сильнаго жара распадается на сѣрнистый ангидридъ, кислородъ и водородъ. Изъ этихъ трехъ продуктовъ водяной паръ можно вполнѣ удалить, такъ что останется газообразная смѣсь сѣрнистаго ангидрида и кислорода, взятыхъ какъ разъ въ тѣхъ отношеніяхъ, какія необходимы для образованія сѣрной кислоты. Этимъ путемъ удалось избѣжать вредной *примѣси индифферентныхъ газовъ*, и тогда я попытался снова соединить освобожденные отъ воды продукты распада путемъ контактнаго дѣйствія. Результатомъ этого должно было быть образованіе сѣрной кислоты. Такимъ образомъ весь процессъ сводится къ косвенному превращенію водной сѣрной кислоты въ безводную».

[1]) Engl. Pat. 18 сент. *1875* г.
[2]) D. R.-P. 4566 (*1878* г.).
[3]) D. R.-P. 42215.

Миссель [1]) и Лунге (Элисъ Кларкъ) [2]) въ качествѣ пути для составленія стехіометрическихъ смѣсей и полнаго устраненія азота воздуха предложили обжигать сѣрный колчеданъ *въ кислородѣ*.

Всѣ эти способы по существу своему не были въ состояніи вступать въ конкурренцію съ камернымъ способомъ, и поэтому приходилось пока ограничиться полученіемъ дымящей сѣрной кислоты. Тѣмъ не менѣе со стороны промышленности не было недостатка въ новыхъ попыткахъ рѣшить эту задачу. Но изъ произведенныхъ въ этомъ направленіи работъ почти ничего не опубликовано. Въ особенности Винклеръ ничего не сообщалъ о своихъ работахъ и о тѣхъ новыхъ изслѣдованіяхъ въ этомъ направленіи, которыя могли оказаться въ противорѣчіи съ высказанными имъ положеніями. Только въ прошломъ году Лунге и Винклеръ сдѣлали въ Ганноверѣ очень важное сообщеніе о развитіи производства сѣрной кислоты, изъ котораго стало извѣстно, что, по ихъ указаніямъ, на Мульденскомъ металлургическомъ заводѣ удалось воспользоваться обжиговыми газами и перевести въ сѣрную кислоту отъ $^2/_3$ до $^3/_4$ максимумъ заключавшагося въ нихъ сѣрнистаго ангидрида,

Ничего существеннаго нѣтъ и въ патентѣ Рата [3]), гдѣ описывается обработка обжиговыхъ газовъ, по всей вѣроятности, въ смѣси съ топочными газами. Въ этомъ патентѣ говорится, главнымъ образомъ, о томъ, какъ освободить газы отъ водяного пара и отъ несгорѣвшихъ органическихъ примѣсей. Собственно о контактномъ процессѣ сказано лишь, что газы нужно пропускать черезъ до-красна раскаленный контактный цилиндръ. Неизвѣстно каковы были результаты этого способа.

II. Очищеніе.

Хотя вопросъ о полномъ превращеніи обжиговыхъ газовъ въ сѣрную кислоту путемъ контактнаго дѣйствія оставался открытымъ, всѣ теоретическія и практическія свѣдѣнія того времени свидѣтельствовали о его неразрѣшимости. Чисто теоретическія соображенія заставляли, однако, думать, что пожалуй есть возможность достигнуть желаемой цѣли, и они-то побудили меня взяться за эту задачу на Баденскомъ анилиновомъ и содовомъ заводѣ.

Какъ извѣстно, въ газахъ, остающихся послѣ камернаго процесса, всегда заключается еще около 6 объемныхъ $^0/_0$ кислорода. Такой избытокъ кислорода очевидно долженъ имѣть мѣсто при всякомъ контактномъ способѣ, пользующемся обжиговыми газами, если способъ обжига остается безъ перемѣнъ; было непонятно, почему, не смотря на такой избытокъ кислорода, реакція не идетъ до конца.

Этотъ вопросъ былъ подвергнутъ экспериментальному изслѣдованію на газахъ, которые нарочно сильно разжижались воздухомъ. Мы нашли, что реакція прекращалась лишь тогда, когда наступало почти количественное превращеніе. Этотъ неожиданный результатъ показалъ, что даже такое сильное разжиженіе воздухомъ не оказываетъ почти никакого вліянія на превращеніе взятаго сѣрнистаго ангидрида въ сѣрный, и казалось даже, что количество послѣдняго увеличивалось, какъ только отношеніе между кислородомъ и сѣрнистымъ ангидридомъ измѣнялось въ пользу кислорода.

---

[1]) Engl. Pat. *1878*, № 1828.
[2]) Engl. Pat. *1888*, № 3166.
[3]) D. R.-P. 22118.

Отсюда слѣдовало, что принятое до сихъ поръ воззрѣніе, согласно которому разжижающіе газы вредятъ ходу контактнаго процесса, нуждается въ критическомъ пересмотрѣ.

Мы тогда же измѣнили обстановку опытовъ согласно съ условіями настоящаго производства, взявъ непосредственно газы обжига.

Для этой цѣли мы провели ихъ въ лабораторію по длинной свинцовой трубѣ, прямо изъ печи для обжиганія колчедановъ. Труба дѣйствовала, какъ дымовой каналъ, по возможности очищая газы отъ механическихъ примѣсей въ родѣ пепла, сажи и т. п. Кромѣ того, мы пропускали газы черезъ нѣсколько склянокъ съ сѣрной кислотой, прежде чѣмъ ввести ихъ въ трубку съ контактной массой.

Этимъ путемъ мы достигли почти столь же благопріятныхъ и утѣшительныхъ результатовъ, какъ и раньше, при работѣ съ искусственной газовой смѣсью. При нашихъ опытахъ не было замѣтно уменьшенія контактнаго дѣйствія, хотя одна и та же контактная масса служила по нѣскольку дней. Такимъ образомъ мы надѣялись получить по этому легко выполнимому способу почти количественные выходы сѣрной кислоты непосредственно изъ обжиговыхъ газовъ.

Вслѣдствіе этого опыты тогда же были повторены въ заводскихъ размѣрахъ. Скоро, однако, выяснилось, что дѣйствіе контактной массы послѣ долгаго употребленія уменьшается и въ концѣ концовъ совершенно прекращается. Сперва мы, какъ и въ лабораторныхъ опытахъ, охлаждали газы въ длинныхъ каналахъ и по нѣскольку разъ промывали ихъ сѣрной кислотой; потомъ мы стали пропускать ихъ черезъ коксовые и азбестовые фильтры, дальше чего уже нельзя было идти въ техникѣ, — но въ обоихъ случаяхъ результатъ оставался одинъ и тотъ же. Вслѣдствіе этого опыты въ большомъ масштабѣ нужно было признать неудачными. Несмотря на то, что эта внезапная неудача сильно поколебала нашу надежду на успѣхъ, мы все-таки продолжали лабораторныя изслѣдованія, чтобы выяснить причину медленнаго, но, повидимому, неизбѣжнаго ослабѣванія контактнаго дѣйствія.

Во время этихъ опытовъ мы сдѣлали очень важное наблюденіе: оказалось, что есть такія вещества, которыя даже въ ничтожныхъ количествахъ очень сильно мѣшаютъ контактному дѣйствію платины. Къ числу ихъ принадлежитъ прежде всего мышьякъ, а также ртуть и фосфоръ [1]). Сурьма, висмутъ, свинецъ, желѣзо, цинкъ и другія вещества, которыя не всегда бываютъ при процессѣ обжига, оказываютъ вредное дѣйствіе лишь тогда, когда ихъ очень много, и когда они могутъ механически облекать и закупоривать контактную массу. Вредное дѣйствіе одного лишь мышьяка оказалось очень значительнымъ: достаточно 1—2% его по вѣсу заключающейся въ контактной массѣ платины, чтобы сдѣлать эту массу никуда не годной. Итакъ, эти опыты съ несомнѣнностью доказали существованіе такихъ тѣлъ, которыя оказываютъ специфическое, ядовитое, если можно такъ выразиться, дѣйствіе на ходъ контактнаго процесса. Послѣ этого интересно было узнать, дѣйствительно ли тѣ газы, которыми мы пользовались, заключали въ себѣ подобныя вещества, не смотря на очистку ихъ по вышеописанному способу?

Намъ удалось доказать присутствіе главнымъ образомъ мышьяка въ бѣло-

---

[1]) Позднѣйшія точныя изслѣдованія показали, что вредное дѣйствіе фосфора зависитъ отъ присутствія въ немъ мышьяка.

ватыхъ, несгущенныхъ парахъ сѣрной кислоты, которые заключались въ нашихъ газахъ.

Хотя эти данныя и разъяснили отчасти причину нашихъ неудачъ, однако у насъ не было средства помочь горю: по мнѣнію наиболѣе выдающихся тогдашнихъ спеціалистовъ, полное осажденіе бѣловатаго пара (Hüttenrauch) было технически невозможно [1]).

Приведя въ извѣстность вредившія намъ обстоятельства, мы со свѣжими силами взялись за рѣшеніе новой задачи, хотя не слишкомъ надѣялись на удачное окончаніе нашихъ долгихъ и утомительныхъ работъ. Намъ предстояло очистить обжиговые газы отъ всѣхъ примѣсей, такъ, чтобы въ концѣ концовъ получить смѣсь абсолютно чистаго сѣрнистаго ангидрида, кислорода и азота.

Съ громадною затратою времени, труда, средствъ и терпѣнія, мы ставили опыты за опытами, стремясь достигнуть этой важной цѣли. Можно сказать безъ преувеличенія, что это была одна изъ самыхъ трудныхъ задачъ на пути промышленнаго развитія, которую нужно было рѣшить для осуществленія извѣстнаго вамъ переворота въ производствѣ сѣрной кислоты. Я не имѣю времени останавливаться на описаніи отдѣльныхъ опытовъ; но даже послѣ того, какъ новый способъ былъ введенъ въ производство, потребовалось еще много лѣтъ напряженной дѣятельности, пока и здѣсь удалось добиться полной чистоты обжиговыхъ газовъ. Главная трудность этой задачи состояла въ томъ, что намъ постоянно приходилось вести уничтожительную борьбу съ невидимымъ врагомъ; каждая ошибка влекла за собою продолжительную порчу всего сооруженія, а это отражалось на выходѣ. Результатъ [2]) этихъ работъ показалъ, что обжиговые газы можно очистить отъ всѣхъ находящихся въ нихъ примѣсей: для этого ихъ нужно надлежащимъ образомъ обработать, охладить и затѣмъ систематически промывать водой или сѣрной кислотой. Промываніе нужно продолжать до тѣхъ поръ, пока оптическое и химическое изслѣдованіе газовъ не покажетъ въ нихъ полнаго отсутствія вредныхъ примѣсей. Безразлично, какимъ образомъ достигается тѣсное соприкосновеніе газовъ съ очищающими жидкостями: мы съ одинаковымъ успѣхомъ примѣняли усиленное промываніе и фильтрованіе черезъ мокрые фильтры или и то и другое вмѣстѣ. Я укажу только нѣкоторыя трудности, которыя представляетъ очищеніе газовъ, когда оно ведется въ заводскихъ размѣрахъ.

Чтобы получить хорошіе результаты, нужно медленно охлаждать газы. Здѣсь мы встрѣчаемся съ удивительнымъ и еще недостаточно разъясненнымъ явленіемъ, которое состоитъ въ томъ, что туманъ отъ паровъ сѣрной кислоты,

---

[1]) Извлеченіе изъ Schnabel's Hütenkunde, *1890*, стр. 500. Приспособленія для задерживанія сажи и для сгущенія металлическихъ паровъ, заключающихся въ дымѣ металлургическихъ печей, основаны на охлажденіи, фильтрованіи, промываніи, на соприкосновеніи газовъ съ плоскими поверхностями, на уменьшеніи скорости ихъ притеканія и наконецъ на перемѣнѣ направленія газоваго потока.

Пробовали примѣнять и электричество.

Мы до сихъ поръ не умѣемъ вполнѣ очищать газы металлургическихъ печей отъ увлекаемыхъ ими тѣлъ, хотя для этого были перепробованы всѣ первыя попавшіяся средства, и порознь и въ различныхъ комбинаціяхъ другъ съ другомъ. Здѣсь остается еще обширное поле для изслѣдованія.

[2]) D. R.-P. 113933; 22 іюля *1898* г.

находящейся въ обжиговыхъ газахъ, гораздо труднѣе осаждается, если быстро, а не медленно охлаждать газы.

Для этого мы пользовались длинными желѣзными трубами, охлаждавшимися воздухомъ. По тогдашнимъ свѣдѣніямъ такія трубы не могли повредить контактному процессу. Дѣло въ томъ, что при употребленіи сухого сѣрнаго колчедана концентрація находящейся въ обжиговыхъ газахъ сѣрной кислоты превышаетъ 90°/₀, а слѣдовательно при дѣйствіи ея на желѣзо, самое большее, можно ожидать развитія сѣрнистаго газа, который, какъ таковой, не можетъ повредить процессу.

Для полной гарантіи мы еще разъ профильтровали газы черезъ влажный матерчатый фильтръ, построенный на подобіе фильтровальнаго пресса, не смотря на то, что теперь мы получили ихъ безъ всякихъ механическихъ примѣсей, такъ что оптическая проба, которой еще довольствовались въ то время, ничего не обнаружила даже на самомъ большомъ разстояніи. Тѣмъ не менѣе оказалось, что дѣйствіе контактной массы въ теченіе недѣль и даже мѣсяцевъ очень медленно, но вѣрно падало. Не смотря на то, что весь мышьякъ былъ, повидимому, удаленъ путемъ вышеописаннаго очистительнаго процесса, изслѣдованіе испортившагося платинированнаго азбеста доказало его присутствіе. Только послѣ долгой и трудной работы намъ удалось придти къ заключенію, что причину всѣхъ этихъ пертурбацій нужно искать въ продуктахъ дѣйствія небольшого количества сѣрной кислоты, сгущавшейся въ желѣзныхъ холодильникахъ. Становилось все болѣе и болѣе очевиднымъ, что здѣсь образуется мышьякъ содержащій газъ, по всей вѣроятности мышьяковистый водородъ.

Тогда мы приняли соотвѣтствующія мѣры противъ того, чтобы сгущающаяся сѣрная кислота не могла попадать на желѣзныя части первыхъ холодильниковъ, и съ этого времени дѣйствіе контактныхъ печей оставалось неизмѣннымъ. Нужно, слѣдовательно, допустить, вопреки существующимъ воззрѣніямъ, что крѣпкая сѣрная кислота, дѣйствуя на желѣзо, развиваетъ отчасти водородъ, потому что только изъ него могъ образоваться мышьяковистый водородъ.

Этимъ, наконецъ, завершилась упорная борьба, которую мы постоянно вели, вводя въ производство новый способъ полученія сѣрной кислоты. Но эта борьба была не послѣдней. При попыткахъ поставить производство на болѣе широкую ногу мы опять встрѣтили такія же странныя и непредвидѣнныя препятствія при очищеніи газовъ, какъ и указанныя раньше.

Въ концѣ дѣйствія печей для обжиганія колчедана появлялся туманъ, который никакъ нельзя было сгустить. Послѣ долгихъ поисковъ мы наконецъ нашли, что онъ обусловливается небольшими количествами несгорѣвшей сѣры. Этотъ туманъ осаждался очень трудно, подобно облаку быстро охлажденныхъ паровъ сѣрной кислоты. Но какой вредъ причинитъ сѣра, которая просто должна сгорѣть въ контактномъ аппаратѣ въ сѣрнистый и сѣрный ангидридъ? Объясняется это тѣмъ, что сѣрный туманъ опять-таки содержалъ мышьякъ. И его поэтому пришлось во что бы то ни стало удалять.

Въ концѣ концовъ, перемѣшивая какъ слѣдуетъ еще горячіе обжиговые газы, мы нашли въ этомъ радикальное средство, обезпечивающее полное сгораніе сѣры. Такое перемѣшиваніе лучше всего производить вдуваніемъ водяного пара, что имѣетъ за собой еще дальнѣйшія, не менѣе важныя преимуще-

ства. При употребленіи водяного пара находящіеся въ газахъ пары крѣпкой кислоты разжижаются, не сгущаются въ первыхъ холодильникахъ и не разъѣдаютъ ихъ съ образованіемъ мышьяковистаго водорода; съ другой стороны, слабая сѣрная кислота, сгущаясь въ свинцовыхъ трубахъ главныхъ холодильниковъ, не портитъ ихъ. Кромѣ того, водяной паръ не даетъ отлагаться въ каналахъ и холодильникахъ твердой сажѣ, которая легко можетъ ихъ закупорить.

Въ двухъ патентахъ, принадлежащихъ акціонерному обществу цинковой промышленности бывш. Вильгельма Грилло и Шредера, описаны способы исправленія испортившейся контактной массы. Они разсчитаны на то, что на практикѣ нѣтъ возможности удалить изъ газовъ всѣ примѣси. Поэтому въ одномъ изъ нихъ рекомендуется брать растворимыя соли въ качествѣ основы для контактныхъ массъ; съ помощью этихъ солей можно возстановить дѣйствіе испортившейся платины. По другому способу испортившуюся контактную массу исправляютъ дѣйствіемъ хлора.

III. Охлажденіе.

Теперь мы познакомимся со слѣдующимъ важнымъ для контактнаго процесса принципомъ — съ цѣлесообразнымъ удаленіемъ избыточной и вредной теплоты реакціи.

Какъ вамъ извѣстно, химическая реакція, происходящая при контактномъ процессѣ, есть реакція экзотермическая и выражается формулой:

$$SO_2 + O = SO_3 + 22600 \text{ кал.}$$

До сихъ поръ въ техникѣ обращали очень мало вниманія на такое громадное выдѣленіе тепла. Правда, въ „Handbuch der Soda-Industrie“ Лунге указанъ одинъ способъ, состоящій въ томъ, что смѣсь чистаго сѣрнистаго ангидрида и воздуха нагрѣваютъ лишь до начала контактнаго процесса; затѣмъ газы пропускаютъ въ контактный аппаратъ, который подобно Диконовскому аппарату для полученія хлора наполненъ платинированными глиняными шариками; этотъ аппаратъ уже не нагрѣваютъ, а лишь по возможности защищаютъ его отъ охлажденія. Но вѣдь здѣсь идетъ рѣчь объ очень концентрированной газовой смѣси, заключающей около 25 объемныхъ % сѣрнистаго ангидрида, такъ что на этомъ основаніи нельзя было дѣлать заключеній о тѣхъ отношеніяхъ, какія будутъ имѣть мѣсто при обжиговыхъ газахъ, втрое и вчетверо слабѣйшихъ. Наоборотъ, при употребленіи обыкновенной газовой смѣси всѣмъ казалось необходимымъ, не довольствуясь защитою контактнаго аппарата отъ охлажденія, непосредственно нагрѣвать его до краснокалильнаго жара.

Съ этой цѣлью первоначально построенные нами аппараты были снабжены соотвѣтствующими приспособленіями для нагрѣванія. Для засыпки дорого стоющаго платинированнаго азбеста мы брали вертикальныя и не особенно широкія трубы, такъ какъ опытъ показалъ, что въ нихъ можно болѣе равномѣрно распредѣлить платинированный азбестъ, чѣмъ въ широкихъ и горизонтально лежащихъ трубахъ или котлахъ. Устроенная такимъ образомъ контактная печь состоитъ изъ пучка узкихъ желѣзныхъ трубъ, въ нижней части до

половины наполненныхъ контактнымъ веществомъ, какъ видно на приложенномъ рисункѣ, заимствованномъ изъ описанія нашего патента. (Рис. 1 *A*).

Пустивъ въ ходъ такую печь при слабомъ краснокалильномъ жарѣ, мы сдѣлали неожиданное наблюденіе: оказалось, что если вмѣсто горячихъ газовъ нижней топки пускать между трубами холодный воздухъ, сильно такимъ образомъ понижая температуру печи, то можно не только увеличить выходы, но и значительно повысить скорость пропусканія газовъ.

Этотъ опытъ указалъ путь раціональной эксплоатаціи контактныхъ печей; правильный способъ работы оказался какъ разъ противоположнымъ тому, что было принято до сихъ поръ. Если хотятъ достигнуть максимальнаго оборота газовъ и максимальной производительности печей, ихъ обязательно нужно охлаждать, регулируя температуру.

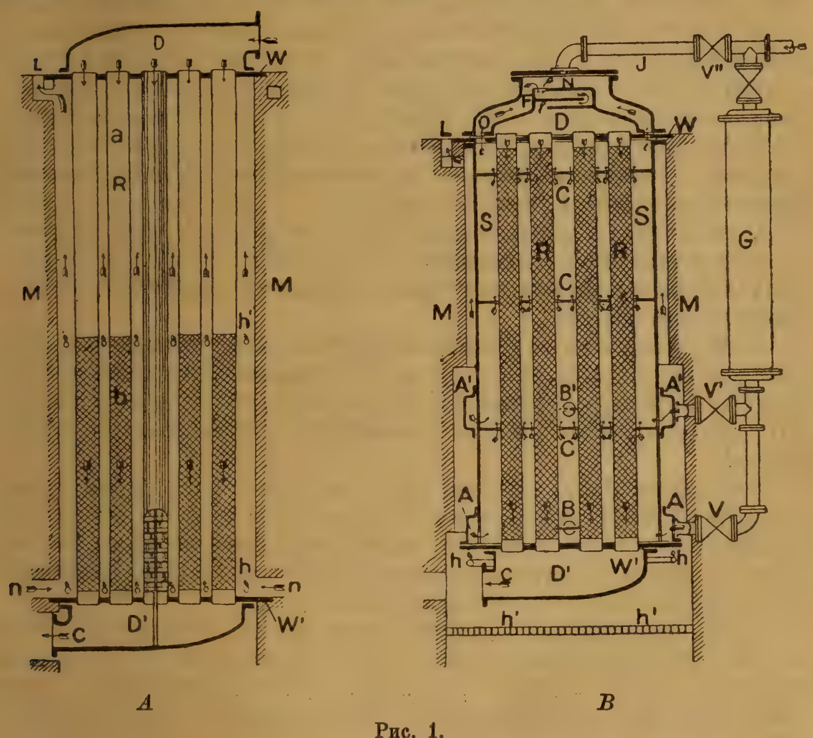


Рис. 1.

Работа въ такой печи производилась слѣдующимъ образомъ: въ началѣ производства холодную печь нагрѣвали обѣими топками h и h'; но какъ только печь пускали въ ходъ, нижнюю топку h тушили и заставляли холодный воздухъ обходить контактную массу; это, съ одной стороны, охлаждало массу, а съ другой стороны восходящій токъ нагрѣвшагося воздуха отдавалъ полученное тепло притекающимъ холоднымъ газамъ. Одна топка h' окончательно затѣмъ нагрѣвала эти газы.

При этомъ, какъ показало наблюденіе, достаточно было нагрѣть только верхніе слои контактной массы до слабаго каленія, чтобы затѣмъ, при прохож-

деніи газовъ, установилась температура, наиболѣе благопріятная для окончанія реакціи.

Простыми техническими пріемами, которые я здѣсь изложилъ передъ вами, можно пользоваться цѣлые годы. Сверхъ того, несложная конструкція печей позволяетъ слѣдить за температурой пучка трубъ прямо на глазъ, не прибѣгая къ пирометру.

Дальнѣйшія изслѣдованія показали, что отъ контактнаго процесса можно безъ вреда позаимствовать очень значительное количество тепла, достаточное для первоначальнаго нагрѣванія обжиговыхъ газовъ. Въ такомъ случаѣ охлажденіе пучка трубъ нужно производить этими же самыми газами, непосредственно утилизируя избыточную теплоту реакціи.

Этимъ путемъ возникъ аппаратъ, различныя формы котораго описаны въ нашемъ нѣмецкомъ патентѣ, въ томъ видѣ, какъ онъ представленъ на рис. 1 *B*.

Въ патентѣ «Höchster Farbwerke» [1]) описанъ другой способъ утилизаціи тепла. Здѣсь пользуются теплотою газовъ, выходящихъ изъ контактной камеры.

Останавливаясь нѣсколько подробнѣе на процессѣ охлажденія, мы находимъ, что съ помощью его можно достигнуть четырехъ важныхъ преимуществъ:

1. Имъ предотвращается перегрѣваніе аппарата и поддерживается такая температура, которая гарантируетъ полученіе наибольшаго изъ теоретически возможныхъ выходовъ, а именно 96—98°/$_0$.

2. Вслѣдствіе сравнительно низкой температуры реакціи, желѣзныя части аппарата не такъ скоро перегораютъ.

3. Контактная масса не перегрѣвается и одинаково хорошо дѣйствуетъ въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ.

4. Вслѣдствіе того, что черезъ контактную массу постоянно проходятъ новыя количества газовъ, не перегрѣвая ее и давая ей самой принять наиболѣе выгодную температуру, абсолютная производительность контактной массы и всѣхъ другихъ аппаратовъ замѣтно повышается и достигаетъ своего высшаго предѣла.

Если печь нагрѣлась слишкомъ сильно, не нужно, какъ раньше, уменьшать притокъ газовъ, назначенныхъ для переработки; слѣдуетъ только регулировать его охлаждающее дѣйствіе, измѣняя или количество газовъ или температуру, которую они имѣютъ при входѣ въ муфту холодильника, или выбирая соотвѣтствующее мѣсто для ихъ впуска и т. д.

Далѣе, существеннымъ признакомъ новаго способа является то обстоятельство, что здѣсь реакція идетъ при атмосферномъ давленіи. Припомнимъ, что по прежнимъ воззрѣніямъ, вліяніе индифферентныхъ газовъ должно было мѣшать количественному теченію реакціи, и что этого думали избѣжать, пуская въ дѣло сильно сжатые газы.

Однако подобнаго вліянія или вовсе нѣтъ, или оно не имѣетъ практическаго значенія. При правильной постановкѣ дѣла очень легко и безъ давленія почти количественно перевести сѣрнистый ангидридъ въ сѣрный.

Это обстоятельство имѣетъ, однако, большое практическое значеніе, потому что, разъ дѣло касается конкурренціи съ камернымъ способомъ, нужно избѣгать крупныхъ затратъ.

Но, съ другой стороны, для раціонально поставленнаго производства необ-

---

[1]) D. R.-P. 105876.

ходимо нужно заставить газъ проникать внутрь контактной массы, чтобы онъ вступалъ съ нею въ самое тѣсное соприкосновенiе. Несмотря на рыхлое сложенiе платинированнаго азбеста, онъ неизбѣжно сбивался, образуя значительное препятствiе для проникающихъ въ него газовъ.

Тогда мы попытались низвести до минимума давленiе внутри самой контактной массы, не давая, однако, газу уходить инымъ путемъ, какъ черезъ нее, и не мѣшая охлаждаться контактнымъ трубамъ. Это было достигнуто при помощи очень простого аппарата [1]), устройство котораго объяснено на рис. 1 *A*.

Контактную массу раскладываютъ на снабженныя отверстiями пластинки, нанизанныя на одинъ центральный желѣзный стержень; чтобы отдѣльные слои не давили другъ на друга, между ними вдвигаютъ небольшiе отрѣзки трубъ или шпиньки; такимъ образомъ, газы встрѣчаютъ сопротивленiе одной только рыхлой контактной массы, которое настолько мало, что для его преодолѣнiя требуется лишь весьма незначительная механическая сила.

Этотъ способъ имѣетъ за собой еще то преимущество, что на каждую трубу приходится опредѣленное давленiе, одинаковое для всѣхъ трубъ, и легко поддающееся учету. Такимъ образомъ, весь аппаратъ, хотя бы онъ состоялъ изъ множества такихъ контактныхъ трубъ, во всякомъ случаѣ гарантируетъ равномѣрное распредѣленiе газа и тѣмъ самымъ способствуетъ благопрiятному теченiю реакцiи.

(*Окончанiе слѣдуетъ*).

---

[1]) D. R.-P. 119059, 23 iюля *1898*.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

О сѣрной кислотѣ и ея производствѣ по контактному способу.

Р. Книтша.

(Окончаніе).

IV. Поглощеніе.

Теперь мы разсмотримъ, какимъ образомъ лучше всего производить поглощеніе содержащагося въ газахъ сѣрнаго ангидрида.

Какъ извѣстно, сѣрный ангидридъ обладаетъ гораздо большимъ сродствомъ къ водѣ, чѣмъ къ крѣпкой сѣрной кислотѣ: это видно по величинѣ теплового эффекта реакціи [1]).

Поэтому казалось-бы всего проще поставить другъ за другомъ нѣсколько поглотительныхъ аппаратовъ съ такимъ разсчетомъ, чтобы количество поглощающагося сѣрнаго ангидрида уменьшалось по направленію тока газовъ; тогда въ послѣдній сосудъ втекала-бы вода, или камерная кислота, или вообще разведенная сѣрная кислота, а изъ перваго сосуда можно-бы было получать дымящую кислоту или-же сѣрную кислоту требуемой въ торговлѣ крѣпости.

Сверхъ ожиданія, такой способъ оказался мало производительнымъ. Полнаго поглощенія сѣрнаго ангидрида водою или разведенною сѣрною кислотою вовсе не такъ легко достигнуть, потому что при этомъ черезъ аппараты всегда проходятъ замѣтныя количества трудно осаждающагося бѣловатаго тумана, которыя обусловливаютъ потерю.

Намъ удалось показать, что для быстраго и полнаго поглощенія сѣрнаго ангидрида нужно брать сѣрную кислоту опредѣленной концентраціи, которая колеблется въ узкихъ предѣлахъ, а именно между 97 и 98%.

---

[1]) При соединеніи 1 кгр. сѣрнаго ангидрида съ большимъ количествомъ воды освобождается около 500 К., а при раствореніи 1 кгр. сѣрнаго ангидрида въ большомъ количествѣ сѣрной кислоты 66° Б. выдѣляется только около 300 К. тепла.

Какъ видно изъ сопоставленія свойствъ сѣрной кислоты, представленныхъ кривыми на рис. 1 табл. VI, вышеуказанной, такъ сказать критической концентраціи сѣрной кислоты, отвѣчаетъ цѣлый рядъ перемѣнъ въ ея свойствахъ.

Прежде всего мы видимъ, что кривая температуръ кипѣнія образуетъ при этой концентраціи замѣчательный острый выступъ, который характеризуется тѣмъ, что влѣво отъ него гонится вода или разведенная сѣрная кислота, пока концентрація ея не достигнетъ приблизительно $98^1/_3{}^0/_0$. Далѣе концентрація уже неизмѣняется, и кислота гонится съ начала до конца, какъ однородное тѣло, при постоянной температурѣ около 330°.

Напротивъ того, при всѣхъ концентраціяхъ, лежащихъ вправо отъ этой точки, до тѣхъ поръ перегоняется сѣрный ангидридъ, пока концентрація не достигнетъ $98^1/_3{}^0/_0$.

Точно также здѣсь мы имѣемъ минимальную упругость пара, напримѣръ при 100° въ пустотѣ. Вѣрнѣе говоря, она едва поддается измѣренію обычными средствами, какъ это видно по ходу кривой.

Удѣльный вѣсъ водной сѣрной кислоты оказывается въ этой точкѣ наибольшимъ. Слѣдовательно здѣсь происходитъ наибольшее сжатіе объема.

Электрическое сопротивленіе, начиная отъ этого мѣста, внезапно увеличивается, чрезвычайно быстро стремясь къ своему максимуму, лежащему передъ самымъ моногидратомъ.

Соотвѣтственно этому, дѣйствіе кислоты на желѣзо до извѣстной степени уменьшается, что, конечно, чрезвычайно важно въ видахъ прочности аппаратовъ. Поглощающая способность сѣрной кислоты этой концентраціи настолько велика, что при помощи одного только аппарата удается вполнѣ освободить сильный токъ газовъ отъ заключающагося въ немъ сѣрнаго ангидрида. При этомъ, однако, нужно все время поддерживать концентрацію сѣрной кислоты на одномъ уровнѣ—97—99°/₀,—заботясь о постоянномъ притокѣ воды или разведеной кислоты и о постоянномъ стокѣ образующагося избытка сѣрной кислоты [1]).

Для полученія дымящей сѣрной кислоты нужно поставить еще одинъ или нѣсколько поглотительныхъ аппаратовъ. При этомъ мы снова встрѣчаемся съ очень любопытными явленіями.

Для приготовленія водной сѣрной кислоты указанной крѣпости вполнѣ годятся чугунные сосуды, которые въ этомъ случаѣ оказываются очень стойкими; зато при фабрикаціи дымящихъ кислотъ чугунъ употреблять невыгодно: правда ихъ разъѣдающее дѣйствіе мало, но онѣ обусловливаютъ нѣчто худшее, а именно растрескиваніе чугуна.

Бываетъ, что чугунъ трескается внезапно, иногда съ сильнымъ звукомъ. Причина этого удивительнаго явленія заключается въ томъ, что купоросное масло диффундируетъ въ поры чугуна и здѣсь производитъ свое разрушительное дѣйствіе, возстановляясь подъ вліяніемъ желѣза въ сѣрнистый ангидридъ и сѣроводородъ, при чемъ, кромѣ того, за счетъ углерода чугуна образуется углекислота. Всѣ эти газы обладаютъ очень низкой критической температурой, слѣдствіемъ чего является сильное натяженіе во внутренности чугуна. Если разбить кусокъ такого чугуна, то легко можно убѣдиться въ присутствіи сѣр-

---

[1]) B. A. S. F. Pat. Anm. 28724.

нистаго ангидрида и сѣроводорода по ихъ запаху и наблюдать выдѣленіе газовъ, ведя опытъ подъ слоемъ соотвѣтствующей жидкости. Въ этомъ случаѣ присутствіе въ массѣ металла наполненныхъ газами полостей опредѣленно указываетъ на начало растрескиванія.

Въ противуположность чугуну, кованое желѣзо сравнительно сильно разъѣдается дымящими кислотами, начиная отъ слабыхъ, кончая 27% купоросньшъ масломъ. Принимая во вниманіе электропроводность этихъ ѣдкихъ сортовъ купоросна го масла, можно подыскать научное объясненіе такой разъѣдаемости.

Взглянувъ на кривую электропродности кислотъ различной концентраціи, можно видѣть, что послѣ рѣзко выраженнаго минимума, имѣющаго мѣсто при моногидратѣ, электропроводность купоросна го масла снова сильно возрастаетъ, достигаетъ максимума при 10—15% купоросномъ маслѣ и затѣмъ такъ-же быстро падаетъ до безконечно малыхъ величинъ. Почти въ томъ же направленіи измѣняется разъѣдаемость кованаго желѣза (и цинка), какъ это видно по ходу кривой.

Такимъ образомъ кованое желѣзо на практикѣ опять оказывается пассивнымъ по отношенію къ купоросному маслу, содержащему около 27% сѣрнаго ангидрида, такъ что сдѣланные изъ такого желѣза аппараты могутъ много лѣтъ, не портясь, служить для приготовленія высокопроцентныхъ сортовъ купоросна го масла.

Основываясь на этомъ наблюденіи, мы выработали способъ полученія дымящей сѣрной кислоты, почти вовсе не содержащей желѣза [1]).

Кромѣ того, сѣрная кислота обладаетъ цѣлымъ рядомъ свойствъ, замѣчательныхъ не только съ промышленной точки зрѣнія, но и вообще; ихъ можно видѣть на приведенныхъ кривыхъ.

Благодаря прекрасной работѣ Рудольфа Вебера, мы знаемъ, что совершенно чистый 100—процентный сѣрный ангидридъ при обыкновенной температурѣ жидокъ и плавится при 17,7° [2]).

Температура плавленія такого сѣрнаго ангидрида повышается, если къ нему прибавлять небольшія количества воды, и, при содержаніи около 85% свободнаго сѣрнаго ангидрида, она достигаетъ своего максимума, лежащаго около 27°. Эти данныя приложимы только къ свѣжеприготовленнымъ смѣсямъ, потому что послѣднія при долгомъ стояніи полимеризуются и тогда вообще болѣе не плавятся, а прямо возгоняются при повышеніи температуры, снова переходя въ обыкновенныя модификаціи. Въ этомъ препаратѣ присутствуютъ одновременно обѣ модификаціи.

Продолжая разбавленіе далѣе, мы понизимъ точку плавленія до 0°—2°, гдѣ лежитъ минимумъ для купоросна го масла, содержащаго 60—65% сѣрнаго ангидрида, и потомъ снова повысимъ ее до максимума при + 36°, который безъ сомнѣнія принадлежитъ пиросѣрной кислотѣ $H_2SO_4 + SO_3$. Эта высшая точка интересна еще въ томъ отношеніи, что ей близко отвѣчаетъ наибольшая плотность, наибольшая вязкость и замѣтный переломъ кривой капиллярности.

При дальнѣйшемъ разбавленіи мы встрѣчаемся съ дѣйствующими на желѣзо

---

[1]) B. A. S. F. Pat. Anm. 28290.

[2]) Р. Веберъ нашелъ температуру плавленія равной 14,8°, но онъ не погружалъ термометра въ жидкость. При должной поставовкѣ опыта сѣрный ангидридъ плавится при постоянной температурѣ 17,7°.

сортами купороснаго масла, которые обладаютъ минимумомъ температуры плавленія при—12°. Въ этомъ мѣстѣ ходъ кривыхъ электропроводности измѣняется вполнѣ согласно съ дѣйствіемъ купороснаго масла на металлы и съ температурами плавленія. Далѣе кривая опять поднимается и при + 10° достигаетъ максимума, отвѣчающаго моногидрату. При дальнѣйшемъ разбавленіи температура затвердѣванія низко падаетъ; она достигаетъ минимума при—35°, гдѣ мы имѣемъ кислоту обычной концентраціи, извѣстную въ торговлѣ подъ названіемъ сѣрной кислоты 66° Б., т. е. гидратъ $2H_2SO_4 + H_2O$; далѣе кривая опять поднимается до + 8°, гдѣ существуетъ гидратъ $H_2SO_4 + H_2O$; затѣмъ она снова образуетъ большія впадины ниже—50°, изъ которыхъ выходитъ только при 30-процентномъ содержаніи сѣрной кислоты, и начиная съ 20-процентнаго содержанія, почти прямолинейно приближается къ нулю. (По Тило существуетъ, повидимому, еще одинъ максимумъ при 57%, $H_2SO_4 + 4H_2O$).

Относительно кривой температуръ плавленія нужно замѣтить, что каждый ея выступъ отвѣчаетъ простому гидрату, который сполна затвердѣваетъ въ однородную массу, тогда какъ углубленія кривой образуются смѣсями сосѣднихъ гидратовъ, которыя можно раздѣлить кристаллизаціей. Если изслѣдовать кристаллы концентрацій, среднихъ между вышележащими точками перехода, то оказывается, что они имѣютъ составъ одного изъ максимумовъ. На этомъ основанъ извѣстный способъ полученія моногидрата Лунге [1]).

Нужно также упомянуть о ходѣ кривой теплоемкости: приблизительно до 20-процентнаго купороснаго масла она постоянно падаетъ, затѣмъ снова поднимается и при абсолютномъ сѣрномъ ангидридѣ достигаетъ значительной величины 0,77.

Напротивъ того, ходъ кривой теплотъ растворенія отличается большимъ постоянствомъ, такъ что, повидимому, образованіе различныхъ гидратовъ не сопровождается особеннымъ тепловымъ эффектомъ.

Кривая скоростей истеченія равныхъ объемовъ интересна въ томъ отношеніи, что вода и сѣрный ангидридъ обладаютъ почти одинаковой вязкостью. Ея высшая точка соотвѣтствуетъ наибольшей плотности сѣрной кислоты; вторая, низшая точка перехода, лежитъ при гидратѣ $H_2SO_4 + H_2O$.

Высота поднятія въ капиллярахъ уменьшается съ повышеніемъ концентраціи сѣрной кислоты, но и она образуетъ небольшіе выступы при гидратѣ $H_2SO_4 + H_2O$ и въ мѣстѣ наибольшей плотности.

Какъ вы видите, свойства сѣрной кислоты настолько разнообразны, что она могла бы служить отличнымъ объектомъ для изученія.

Измѣненіе температуръ плавленія является отличной иллюстраціей къ ученію объ эвтектическихъ растворахъ; на сѣрной кислотѣ можно очень наглядно показать интересныя явленія электропроводности, ихъ связь съ чисто-техническими вопросами, касающимися дѣйствія кислоты на металлы, теплоту растворенія, измѣненія теплоемкости, различныя сжатія объема, а также различныя отношенія къ металламъ группы желѣза и мѣди.

Многія изъ этихъ свойствъ могутъ служить основаніемъ для аналитическихъ методовъ опредѣленія крѣпости сѣрной кислоты безъ помощи вѣсовъ, а это можетъ пригодиться въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ недостаточно однихъ удѣльныхъ вѣсовъ.

---

[1]) D. R. P. 24402.

V. Теорія контактнаго процесса.

Теперь я перейду къ ближайшему разсмотрѣнію самаго контактнаго процесса.

Съ этой цѣлью позвольте мнѣ воспроизвести передъ вами картину нѣкоторыхъ основныхъ опытовъ.

Прежде всего мы познакомимся съ ходомъ реакціи въ томъ случаѣ, когда взятъ обжиговый газъ, содержащій, кромѣ азота, стехіометрическую смѣсь сѣрнистаго ангидрида и кислорода. Мы видимъ, что при разныхъ температурахъ и при различной скорости тока газовъ въ технически возможныхъ условіяхъ здѣсь нельзя достигнуть количественнаго превращенія сѣрнистаго ангидрида въ сѣрный. Теченіе реакціи представлено кривыми S и S' на рис. 2 табл. VI, изъ которыхъ мы видимъ, что при 430° превращеніе достигаетъ максимума въ 77°—78° или 90—91%, смотря по скорости тока газовъ. Тоже самое мы имѣемъ для чистой смѣси сѣрнистаго ангидрида + кислородъ: и здѣсь нельзя достигнуть количественнаго превращенія (кривая S'').

Наоборотъ, если взять газовую смѣсь, заключающую избытокъ кислорода или сѣрнистаго ангидрида, то, благодаря вліянію массы одной изъ ея составныхъ частей, можно вполнѣ вытѣснить другую часть смѣси и заставить ее вступить въ соединеніе съ соотвѣтствующимъ количествомъ избыточной части.

Слѣдовательно всякій контактный процессъ образованія сѣрной кислоты протекаетъ тѣмъ лучше, чѣмъ больше отношеніе кислорода къ сѣрнистому ангидриду въ газовой смѣси, между тѣмъ какъ азотъ относится къ реакціи вполнѣ индифферентно [1]).

Разсмотримъ теперь свойства технического газа въ томъ видѣ, въ какомъ онъ получается при обжигѣ пиритовъ. Сѣрнистый ангидридъ и кислородъ находятся здѣсь приблизительно въ отношеніи $2SO_2 : 3O_2$, образуя смѣсь 7% по объему сѣрнистаго ангидрида, 10% кислорода и 83% азота. Пропуская такую смѣсь черезъ равномѣрно нагрѣтыя пустыя фарфоровыя трубки, уже можно наблюдать при извѣстной температурѣ образованіе незначительныхъ, правда, количествъ сѣрнаго ангидрида.

Результатъ этого опыта графически изображенъ кривою P на рис. 2, табл. VI.

Наполнимъ теперь фарфоровую трубку платиновой контактной массой, напримѣръ, платинированнымъ азбестомъ [2]), и прослѣдимъ всѣ температуры. Первые слѣды сѣрнаго ангидрида появляются уже немного выше 200°. Съ повышеніемъ температуры скорость реакціи сильно увеличивается, такъ что уже при 380°—400° почти весь сѣрнистый ангидридъ оказывается

---

[1]) Равенство $SO_2 + O = SO_3$ не выражаетъ этихъ отношеній; скорѣе нужно его писать такъ:

$$2SO_2 + nO_2 = 2SO_3 + (n-1)O_2 ,$$

гдѣ n должно быть во всякомъ случаѣ не менѣе 2.

[2]) Для такого опыта хорошо брать столько азбеста, заключающаго 5—10% платины, чтобы во второй половинѣ трубки было около ½ гр. платины; передняя часть трубки остается пустой и служитъ для предварительнаго нагрѣванія газовъ.

превращеннымъ въ сѣрный. Далѣе, начиная съ 400°—430°, количественное теченіе реакціи почти не нарушается: превращеніе идетъ на 98—99%; но затѣмъ наступаетъ замѣтное распаденіе сѣрнаго ангидрида на его компоненты, и кривая снова падаетъ, хотя и не такъ круто, какъ при подъемѣ. При 700°—750° въ сѣрный ангидридъ переходитъ еще отъ 60% до половины сѣрнистаго ангидрида, и наконецъ около 900°—1000° кривая достигаетъ нуля, гдѣ вообще нельзя доказать существованія реакціи между сѣрнистымъ ангидридомъ и кислородомъ.

Повторяя этотъ опытъ въ тѣхъ же условіяхъ, но уменьшивъ количество контактной массы или, что то же самое, увеличивъ скорость пропусканія газовъ, мы получаемъ нѣсколько кривыхъ—2, 3, 4, 5, 6,—лѣвыя и правыя половины которыхъ имѣютъ совершенно различный видъ. Пока кривыя, выражающія процессъ образованія сѣрнаго ангидрида, не достигли своей высшей точки, онѣ идутъ почти параллельно, на извѣстномъ разстояніи другъ отъ друга, и только при ближайшемъ разсмотрѣніи оказываются нѣсколько расходящимися. Послѣднее обстоятельство указываетъ на существованіе одного общаго начала этихъ кривыхъ. Когда начинается разложеніе сѣрнаго ангидрида, кривыя сближаются и окончательно сходятся, достигнувъ приблизительно одинаковой температуры, лежащей между 900°—1000°, въ нулевой точкѣ реакціи.

Слѣдя за высшими точками кривыхъ образованія, мы наблюдаемъ слѣдующее своеобразное измѣненіе ихъ максимума: при уменьшеніи количества платины онъ передвигается въ сторону болѣе высокихъ температуръ, сопровождаясь сильнымъ пониженіемъ процента могущаго образоваться сѣрнаго ангидрида. Если соединить эти максимумы, то получится кривая, которая въ своей лѣвой части ассимптотически стремится къ теоретически возможному 100-процентному обороту, а въ правой части направляется къ точкѣ, лежащей неподалеку отъ 600°.

Тѣсное сближеніе кривыхъ въ области разложенія заставляетъ предполагать, что распадъ сѣрнаго ангидрида въ концѣ концовъ не зависитъ отъ присутствія катализатора и является только функціей температуры.

Можно очень легко провѣрить правильность этого взгляда, повторяя опытъ въ отсутствіи платины; для этого только нужно, до начала опыта, почти сполна превратить въ сѣрный ангидридъ весь сѣрнистый ангидридъ газовой смѣси.

Произведя этотъ опытъ, мы пришли къ совершенно неожиданному результату. Мы получили кривую D, которая, какъ вы видите, отодвинута вправо на нѣсколько сотъ градусовъ и сильно падаетъ только при 800°—900°, не вполнѣ, однако, достигая нуля при соотвѣтствующей температурѣ (1100°—1200°).

Слѣдовательно, сѣрный ангидридъ, разъ онъ образовался, оказывается въ отсутствіи катализаторовъ очень стойкимъ при высокихъ температурахъ.

Но здѣсь существуетъ неустойчивое равновѣсіе, которое сейчасъ же нарушается введеніемъ любого катализатора и стремится перейти въ устойчивое. Кривая E показываетъ эту зависимость: въ ней мы имѣемъ кривую D, постепенно приблизившуюся къ A, когда опытъ былъ повторенъ

съ трубкой, наполненной фарфоровыми черепками, и въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и при D. Эти явленія напоминаютъ собою явленія перегрѣванія твердыхъ тѣлъ и жидкостей. Такимъ образомъ, фарфоръ и другія тѣла оказываются при этой температурѣ такими же катализаторами, какъ и платина.

Здѣсь во всякомъ случаѣ чрезвычайно интересно то обстоятельство, что во время этихъ опытовъ, которые велись при высокой температурѣ ярко-краснаго каленія, было очень трудно прямо достигнуть состоянія устойчиваго равновѣсія.

Какъ мы только-что видѣли, реакція образованія сѣрнаго ангидрида, ходъ которой представленъ кривыми 1, 2, 3 и 4, зависитъ отъ времени, въ теченіе котораго газы находились въ соприкосновеніи съ катализаторомъ.

У насъ есть очень хорошій способъ составить себѣ ясное представленіе о скорости реакціи образованія сѣрнаго ангидрида: для этого нужно изобразить ходъ реакціи въ разное время, но при одинаковой температурѣ, отлагая на оси абсциссъ время или, что то же самое, количество платины, а на оси ординатъ—количество сѣрнистаго ангидрида, который превратился въ сѣрный.

Такимъ образомъ мы получимъ кривыя, представленныя на рис. 3 табл. VI, по которымъ мы, напримѣръ, сейчасъ можемъ узнать, сколько времени нужно нагрѣвать, или сколько нужно взять платины, чтобы при извѣстной температурѣ превратить въ сѣрный ангидридъ извѣстное количество сѣрнистаго ангидрида. Далѣе, по ходу кривыхъ мы узнаемъ, что онѣ начинаются съ нуля и ассимптотически приближаются къ оси абсциссъ, стремясь къ максимуму, отвѣчающему данной температурѣ.

Затѣмъ мы видимъ, что съ возрастаніемъ температуры и съ увеличеніемъ содержанія сѣрнистаго ангидрида, кривыя загибаются все круче, но въ то же время все болѣе и болѣе удаляются отъ полнаго превращенія. Наконецъ, начальная скорость такъ увеличивается, что при болѣе высокихъ температурахъ начало кривыхъ почти совпадаетъ съ осью ординатъ.

Слѣдовательно, въ первый моментъ встрѣчи обжиговыхъ газовъ съ контактной массой происходитъ очень сильная реакція, обусловливающая вышеупомянутое значительное саморазогрѣваніе первыхъ слоевъ контактной массы, которое, смотря по способу охлажденія извнѣ, можетъ доходить до замѣтнаго раскаливанія.

Далѣе, по ходу кривыхъ видно, что прежній, всюду практиковавшійся способъ полученія количественныхъ выходовъ путемъ нагрѣванія контактныхъ печей до температуры каленія—самъ по себѣ не годится, и что только самъ сѣрный ангидридъ можетъ сильно уменьшать скорость реакціи.

Какъ важный результатъ этого опыта, мы имѣемъ теперь линію устойчиваго равновѣсія, которая дѣлитъ на двѣ части цѣлую температурную область.

Области ниже 200° и выше 900°—1000° можно назвать недѣятельными въ техническомъ смыслѣ слова; между 200° и 450° происходитъ преимущественно реакція образованія, а выше этого предѣла начинается очень быстрое распаденіе сѣрнаго ангидрида.

Изъ этихъ данныхъ можно сдѣлать нѣсколько важныхъ для техники выводовъ. Хотя предѣльная линія A была найдена только для опредѣленной технической смѣси газовъ, тѣмъ не менѣе различные представляющіеся на

практикѣ случаи едва ли могутъ оказать большое вліяніе на положеніе этого устойчиваго равновѣсія.

Ясно, что эта предѣльная линія и съ теоретической и съ практической точки зрѣнія не зависитъ отъ рода катализатора. Отсюда слѣдуетъ, что только тѣ катализаторы могутъ сразу сообщить реакціи почти количественное теченіе, которые оказываютъ наибольшее дѣйствіе при температурахъ зоны образованія, т. е. около 450°. Всѣ катализаторы, развивающіе максимумъ своей силы только за предѣлами этихъ температуръ, никогда не дадутъ количественныхъ выходовъ, даже если бы они дѣйствовали на газы въ теченіе долгаго времени.

До настоящаго времени мы знаемъ только одинъ катализаторъ, отвѣчающій этимъ требованіямъ, — это платина, которую нельзя замѣнить никакимъ другимъ металломъ платиновой группы даже съ приблизительно равнымъ успѣхомъ.

Въ заключеніе моего доклада я позволю себѣ привести вамъ цифры, иллюстрирующія быстрое развитіе производства сѣрной кислоты на одномъ только нашемъ заводѣ, со времени изобрѣтенія описаннаго мною контактнаго способа.

Годовое производство сѣрнаго ангидрида достигало:

въ 1888 г.		18,500 тоннъ.
» 1894 г.		39,000 »
» 1899 г.		89,600 »
» 1900 г.		116,000 »

Конечно, силъ одного человѣка было слишкомъ мало для созданія такого дѣла; понадобились громадныя вспомогательныя средства такого завода, какъ баденскій, подъ управленіемъ дальновиднаго Генриха Брунка; понадобился цѣнный опытъ Густава Якобсена и компетентная помощь выдающихся инженеровъ, чтобы достигнуть описанныхъ результатовъ, на славу отечественной промышленности.

---

1. Температуры плавленія.

Для опредѣленія температуръ плавленія мы помѣщали въ холодной банѣ стеклянный цилиндръ съ сѣрной кислотой (большую пробирку), внутри котораго находился подвижный термометръ, раздѣленный на $^1/_{10}$ доли градуса.

При этомъ мы сперва наблюдали температуры, до которыхъ можно было, помѣшивая, охладить кислоту безъ того, чтобы она застыла (Unterschmelzung) (см. кривую на рис. 4, табл. VI). Какъ только образовались первые кристаллы, мы вынимали сосудъ изъ холодной бани и, помѣшивая, наблюдали высшую температуру, которую показывалъ термометръ и которая оставалась постоянной при дальнѣйшемъ затвердѣваніи жидкости (температура плавленія, см. таблицу). Затѣмъ, осторожно нагрѣвая, мы опять расплавляли кристаллы и наблюдали температуру, при которой плавился остатокъ (Ueberschmelzung, см. кривую).

Температуры плавленія сѣрной кислоты и купороснаго масла, содержащаго отъ 0 до 100% SO_3.

Сѣрная кислота.				Купоросное масло.		
Общее содержан. SO_3 въ %.	Т. пл.	Общее содержан. SO_3 въ %.	Т. пл.	Своб. SO_3 %.	Т. пл.	
1	— 0,6°	69	+ 7,0°	0	+10,0°	
2	— 1,0	70	+ 4,0	5	+ 3,5	
3	— 1,7	71	— 1,0	10	— 4,8	
4	— 2,0	72	— 7,2	15	—11,2	
5	— 2,7	73	—16,2	20	—11,0	
6	— 3,6	74	—25,0	25	— 0,6	
7	— 4,4	75	—34,0	30	+15,2	
8	— 5,3	76 } т. нав.	—32,0	35	+26,0	
9	— 6,0	77 } 66°	—28,2	40	+33,8	
10	— 6,7	78 } Б.	—16,5	45	+34,8	
11	— 7,2	79	— 5,2	50	+28,5	
12	— 7,9	80	+ 3,0	55	+18,4	
13	— 8,2	81	+ 7,0	60	+ 0,7	
14	— 9,0	81,63	+10,0	65	+ 0,8	
15	— 9,3	82	+ 8,2	70	+ 9,0	
16	— 9,8	83	— 0,8	75	+17,2	
17	—11,4	84	— 9,2	80	+22,0	
18	—13,2	85	—11,0	85	+33,0	(27°)[1]
19	—15,2	86	— 2,2	90	+34,0	(28,7°)
20	—27,1	87	+13,5	95	+36,0	(26°)
21	—22,5	88	+26,0	100	+40,0	(17,7°)
22	—31,0	89	+34,2			
23	—40,1	90	+34,2			
—	} ниже	91	+25,8			
—	} —40,0	92	+14,2			
61	—40,0	93	+ 0,8			
62	—20,0	94	+ 4,5			
63	—11,5	95	+14,8			
64	— 4,8	96	+20,3			
65	— 4,2	97	+29,2			
66	+ 1,2	98	+33,8			
67	+ 8,0	99	+36,0			
68	+ 8,0	100	+40,0			

[1]) Стоящія въ скобкахъ числа показываютъ температуру плавленія еще не полимеризовавшагося, свѣжеприготовленнаго купороснаго масла.

2. Удѣльный вѣсъ [1]).

Методъ: взвѣшиваніе въ воздухѣ при помощи латуннаго разновѣса въ полулитровой узкогорлой измѣрительной колбѣ, установленной отвѣшиваніемъ воды при 15°. При этихъ опредѣленіяхъ я пользовался помощью гг. д-ровъ Зейтца и Сламы. (См. рис. 5, табл. VI).

[1]) См. также Lunge u. Isler, Lunge's Handbuch, *1893*, S. 107, и W. Kohlrausch, Wied. Ann., 17, 69 [*1882*].

Удѣльный вѣсъ дымящей сѣрной кислоты при 35°.

Общее содержаніе SO_3 въ °/₀.	Своб. SO_3 въ °/₀.	Уд. вѣс.	Общее содержаніе SO_3 въ °/₀.	Своб. SO_3 въ °/₀.	Уд. вѣсъ.
81,63	0	1,8186	91,18	52	1,9749
81,99	2	1,8270	91,55	54	1,9760
82,36	4	1,8360	91,91	56	1,9772
82,73	6	1,8425	92,28	58	1,9754
83,09	8	1,8495	92,65	60	1,9738
83,46	10	1,8565	93,02	62	1,9709
83,82	12	1,8627	93,38	64	1,9672
84,20	14	1,8692	93,75	66	1,9636
84,56	16	1,8756	94,11	68	1,9600
84,92	18	1,8830	94,48	70	1,9564
85,30	20	1,8919	94,85	72	1,9502
85,66	22	1,9020	95,21	74	1,9442
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,40	26	1,9158	95,95	78	1,9315
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	96,69	82	1,9183
87,50	32	1,9338	97,05	84	1,9115
87,87	34	1,9405	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	97,78	88	1,8980
88,60	38	1,9534	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	98,53	92	1,8800
89,33	42	1,9612	98,90	94	1,8712
89,70	44	1,9643	99,26	96	1,8605
90,07	46	1,9672	99,63	98	1,8488
90,44	48	1,9702	100,00	100	1,8370
90,81	50	1,9733			

Удѣльный вѣсъ концентрированой и дымящей сѣрной кислоты при 15° и 45°.

H_2SO_4 въ %.	Общее содержаніе въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Уд. вѣсъ при 15°.	Уд. вѣсъ при 45°.
95,98	78,35	—	1,8418	—
96,68	78,92	—	1,8429	—
96,99	79,18	—	1,8431	—
97,66	79,72	—	1,8434 Макс.	—
98,65	80,53	—	1,8403	—
99,40	81,14	—	1,8388 Мин.	—
99,76	81,44	—	1,8418	—
100,00	81,63	0,0	1,8500	1,822
—	83,46	10,0	1,888	1,858
—	85,30	20,0	1,920	1,887
—	87,14	30,0	1,957	1,920
—	88,97	40,0	1,979	1,945
—	90,81	50,0	2,009	1,964 Макс.
—	92,65	60,0	2,020 Макс.	1,959
—	94,48	70,0	2,018	1,942
—	96,32	80,0	2,008	1,890
—	98,16	90,0	1,990	1,864
—	100,00	100,0	1,984	1,814

3. Теплоемкость [1]).

Методъ: калориметромъ служилъ изолированный гребенной шерстью сосудъ изъ листового цинка, вмѣщавшій 2 кгр. воды комнатной температуры (около 18°). 1 кгр. испытуемой кислоты нагрѣвался въ стеклянной колбѣ немного выше 35° и затѣмъ при взбалтываніи охлаждался до 35° (провѣренный термометръ, раздѣленный на $^1/_{10}$ градуса); потомъ мы быстро погружали колбу въ воду калориметра, встряхивая, давали ей еще охладиться до 25° и удаляли

[1]) Числа для водной сѣрной кислоты см. въ Lunge's Handbuch, *1893*, 123.

изъ калориметра. Для измѣренія температуръ въ калориметрѣ служилъ бекманскій термометръ съ провѣренной шкалой, раздѣленной на $^1/_{100}$ градуса.

Въ найденныя числа вносились поправки на теплоту, нужную для нагрѣванія калориметра и стеклянной колбы. (См. рис. 1, табл. VII).

Примѣръ: 1 кгр. купоросного масла, содержащаго 70% свободнаго SO_3, былъ охлажденъ въ 2 кгр. воды съ 35° до 25°. Изъ четырехъ опытовъ найдено:

2,41°
2,41°
2,41°
2,42°

Среднее. . . . . . . 2,4125°.2 = 4,825 Кал.
Поправка для калориметра: + 0,045
4,8700
Поправка для стеклянной колбы: — 0,1500
Теплоемкость: 0,472 при $^{35}/_{25}$°.

Теплоемкость.

Общее содержаніе SO_3 въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Теплоемкость.	Общее содержаніе SO_3 въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Теплоемкость.
76,8	—	0,3691*	91	51,00	0,370
78,4	—	0,3574*	92	56,45	0,400
80	—	0,350	93	61,89	0,425
80,0	—	0,3574*	93,3	63,5	0,4325*
81,5	—	0,3478*	94	67,34	0,455
82	2,0	0,345	94,64	70,6	0,4730*
83,46	10,0	0,3417*	95	72,78	0,495
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
85,48	20,95	0,3391	96,52	81,0	0,5598*
86	23,78	0,340	97	83,67	0,590
87,13	29,74	0,3392*	97,99	88,6	0,6526*
88	34,67	0,350	98	89,12	0,650
88,75	38,75	0,3498*	99	94,56	0,710
90	45,56	0,360	99,8	98,9	0,7413*
90,1	46,1	0,3599*	100	100,0	0,770
90,73	49,4	0,3660*	—	—	—

Отмѣченныя * числа суть наблюденныя величины; остальныя получены изъ нихъ путемъ графической интерполяціи.

4. Теплота растворенія.

Методъ: калориметръ состоялъ изъ 8-литровой колбы, которая до шейки была вставлена въ жестяной сосудъ и тщательно изолирована гребенной шерстью. Въ колбу наливалось 5—6 кгр. воды комнатной температуры (18°—22°). Весь калориметръ можно было встряхивать, взявъ его за наружный жестяной сосудъ. Для опыта мы брали, смотря по концентраціи, 40—15 гр. кислоты въ тонкостѣнномъ стеклянномъ шарикѣ съ двумя капиллярными отверстіями. Сломавъ оба капилляра, мы, какъ можно скорѣе, выливали кислоту *подъ* уровнемъ воды въ калориметрѣ, для чего мы обыкновенно пользовались струей сухого воздуха. Наконецъ, мы разбивали стеклянный шарикъ съ припаянными къ нему капиллярными трубками и тоже бросали его въ калориметръ. Затѣмъ все взбалтывалось, и наивысшая температура замѣчалась при помощи раздѣленнаго на $^1/_{100}$ градуса бекманскаго термометра.

Мы не перечисляли вѣса на безвоздушное пространство, такъ какъ эта поправка составила-бы меньше $^1/_{10}$ ошибки опыта.

Мы титровали кислоты въ двухъ независимыхъ другъ отъ друга мѣстахъ, беря въ разсчетъ среднюю цифру (см. рис. 2, табл. VII).

Примѣръ: 40,247 гр. купоросснаго масла заключавшаго 91,07°/₀ SO_3=51,38°/₀ св. SO_3
43,758 » » » » 91,07=51,38 »

Повышеніе температуры въ калориметрѣ послѣ смѣшенія съ 5 кгр. H_2O : 2,610°; 2,835°.

Найдено калорій	13,050	14,175
Теплоемкость калориметра	+0,155	+ 0,1647
	13,205	14,3397
Выдѣлилось калорій	328,09	327,70
Окончательная цифра	327,895 Кал.	

При опредѣленіи теплоты растворенія тѣхъ сортовъ затвердѣвающаго купороснаго масла, которые застываютъ при температурахъ ниже комнатной, былъ, разумѣется, принятъ во вниманіе обусловленный этимъ расходъ тепла въ калориметрѣ.

Мы производили опредѣленія и въ большомъ масштабѣ. На вывѣренныя десятичные вѣсы ставили деревянную бочку въ 500 литровъ вмѣстимости, съ 400 кгр. воды, покрытую деревянной крышкой. Температура воды въ этомъ калориметрѣ при помѣшиваніи деревянной мѣшалкой не измѣнялась въ теченіе очень долгаго времени. Затѣмъ мы вливали сюда соотвѣтствующее количество кислоты—около 1—2 кгр.—и измѣряли температуру при помощи бекманскаго термометра, раздѣленнаго на $^1/_{100}$ градуса. Результаты обоихъ методовъ очень хорошо согласуются между собою, такъ что ихъ не приходится выдѣлять. Нужно только замѣтить, что работа въ большомъ маштабѣ гораздо проще и при достаточной точности вѣсовъ по меньшей мѣрѣ такъ-же точна, какъ и обыкновенный способъ работы съ малыми количествами.

Теплота растворенія.

Наблюденныя величины.

H_2SO_4 въ %.	SO_3 въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Кал.
50,32	41,07	—	40,45
60,18	49,12	—	65,46
63,86	52,13	—	79,05
70,24	57,33	—	110,05
73,76	60,21	—	132,3
76,86	62,74	—	151,4
79,41	64,82	—	171,7
99,88	81,62	0,0	196,06
—	83,49	10,12	221,4
—	85,26	19,75	245,27
—	87,31	30,91	277,6
—	89,08	40,55	299,05
—	91,05	51,28	327,9
—	92,67	60,10	361,4
—	94,72	71,26	393,6
—	96,62	81,60	433,5
—	98,48	97,81	470,6
—	99,64	99,48	491,1

Теплота растворенія затвердѣвающаго купороснаго масла.

Наблюденныя величины.

Общ. содержаніе SO_3 въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Кал.
89,4	42,3	271,0
90,73	49,53	303,2
92,5	59,2	330,2
94,5	70,1	369,2
96,28	79,75	408,8
98,14	97,32	436,1
99,54	99,34	481,4
99,84	99,77	486,0

Теплота растворенія сѣрной кислоты и купоросснаго масла.

Графическая интерполяція.

Сѣрная кислота.			Купоросное масло.			
SO_3 въ °/₀.	H_2SO_4 въ °/₀.	Кал.	SO_3 въ °/₀.	Своб. SO_3 въ °/₀.	Кал.	Теплота растворенія затвердѣвающаго купоросснаго масла.
50	61,25	39	82	2,0	199	—
51	62,48	41	83	7,5	210	—
52	63,70	44	84	12,9	223,5	—
53	64,93	46,5	85	18,3	237,5	—
54	66,15	49	86	23,8	250	—
55	67,38	51,5	87	29,2	265	—
56	68,60	54	88	34,7	278	—
57	69,83	57	89	40,1	292	—
58	71,05	59,5	90	45,6	308	286
59	72,28	62	91	51,0	325	304
60	73,50	65	92	56,4	344	322
61	74,73	68	93	61,9	363	340
62	75,95	72	94	67,3	381	360
63	77,18	75	95	72,8	401	380
64	78,40	79	96	78,3	421	402
65	79,63	83,5	97	83,7	442	423
66	80,85	88	98	89,1	465	442
67	82,08	93	99	94,6	490	463
68	83,30	98	100	100,0	515	486
69	84,53	103	—	—	—	—
70	85,75	108	—	—	—	—
71	86,98	113	—	—	—	—
72	88,20	119	—	—	—	—
73	89,43	126	—	—	—	—
74	90,65	133	—	—	—	—
75	91,88	139	—	—	—	—
76	93,10	146	—	—	—	—
77	94,33	152	—	—	—	—
78	95,55	160	—	—	—	—
79	96,78	168	—	—	—	—
80	98,00	178	—	—	—	—
81	99,23	188	—	—	—	—
81,63	100,00	193	—	—	—	—

5. Электрическое сопротивленіе.

Измѣреніе электрическаго сопротивленія сѣрной кислоты мы производили обычнымъ способомъ—при помощи телефона, перемѣнныхъ токовъ и мостика Витстона. Аппаратъ былъ стеклянный съ платиновыми электродами въ видѣ дисковъ по 4 сан. въ діаметрѣ, которые отстояли другъ отъ друга на 1,5 сан. Расположеніе отдѣльныхъ частей аппарата показано на рис. 4 табл. VII. Чтобы легче было выливать жидкость и мыть аппаратъ, къ нижней части его былъ придѣланъ стеклянный кранъ. Разстояніе между электродами оставалось неизмѣннымъ, благодаря придѣланнымъ къ нимъ снизу платиновымъ проволокамъ, которыя впаивались въ U-образную стеклянную трубку. Аппаратъ позволялъ съ достаточной точностью опредѣлять разницу въ 0,02 ома.

При моногидратѣ наши данныя нѣсколько разошлись съ данными В. Кольрауша [1]), показавъ максимумъ сопротивленія при 99,9—99,95% вмѣсто 99,74—99,75%. При этомъ мы пользовались самой чистой сѣрной кислотой, какую только можно получить изъ газообразнаго сѣрнаго ангидрида.

Въ остальномъ наши числа хорошо согласуются съ данными Кольрауша, несмотря на то, что мы довели наши наблюденія до 100% SO_3. Эти измѣренія были произведены при участіи д-ра Бацлена. (См. рис. 3 табл. VII).

Электрическое сопротивленіе сѣрной кислоты при 25°.

SO_3 въ %.	H_2SO_4 въ %.	Омы.	SO_3 въ %.	H_2SO_4 въ %.	Омы.
40.19	49 23	0,235	75,1	92,01	0,70 Мин.
48,80	59,79	0,29	76,73	94,0	0,72
53,27	65,14	0,345	78,45	96,11	0,795
57,54	70,55	0,43	78,52	96,2	0,79
60,28	73,85	0,475	79,55	97,46	0,80
61,07	74,82	0,525	80,22	98,27	1,10
64,0	78,4	0,60	80,98	99,21	1,95
65,14	79,8	0,67	81,27	99,55	2,2
67,04	82,14	0,74	81,345	99,64	2,7
68,53	83,97	0,75	81,425	99,74	3,5
69,12	84,68	0,76 Макс.	81,455	99,78	4,2
70,23	86,03	0,745	81,53	99,87	5,7
70,84	86,79	0,74	81,535	99,88	5,7
73,4	89,92	0,705	81,59	99,95 моногидратъ.	7,45 Макс.

[1]) Особенно нужно указать на точныя изслѣдованія В. Кольрауша въ Wied. Ann. **17**, 69 (*1882*).

Электрическое сопротивленіе купороснаго масла при 25°.

Общ. содержаніе SO_3 въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Омы.	Общ. содержаніе SO_3 въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Омы.
81,695	0,34	6,15	90,5	45,0	23,4
81,74	0,5	5,35	90,8	50,0	53,0
82,4	4,0	2,43	91,6	54,0	88,0
83,44	9,8	2,20	92,7	60,3	220
84,2	14,0	2,15 } Мин.	93,4	64,0	287
84,7	16,7	2,15 } Мин.	94,4	69,6	759
85,2	19,4	2,23	95,4	75,0	1265
86,3	25,5	2,95	96,35	80,0	4000 при 27°
87,05	29,5	4,05	96,87	83,0	6650 » 32°
88,3	36,3	6,65	98,16	90,0	61850 » 36°
89,0	40,2	15,2	—	—	—

6. Дѣйствіе на желѣзо.

Для опытовъ служили призматическія желѣзныя палочки въ 10×10×100 мм. съ выструганными и выровненными поверхностями. Обезжиривъ палочки ѣдкимъ натромъ и алкоголемъ, ихъ сушили въ эксикаторѣ, взвѣшивали и на 72 часа опускали въ кислоту, устранивъ доступъ воздуха. Затѣмъ кислоту сливали съ палочекъ, промывали ихъ большимъ количествомъ раствора соды, горячей воды и алкоголя и тщательно вытирали бумажнымъ платкомъ. Наконецъ, послѣ высушиванія въ эксикаторѣ, палочки взвѣшивались. Эти опыты были произведены при содѣйствіи гг. Г. Шульца, д-ра Шарфа и д-ра Сламы (см. рис. 5, табл. VII).

Дѣйствіе на желѣзо.

Потеря въ вѣсѣ послѣ 72-часового дѣйствія кислоты при 18°—20° въ граммахъ на квадратный метръ въ часъ.

% H_2SO_4.	% SO_3.	Чугунъ.	Литое желѣзо.	Сварочное желѣзо.
48,8	39,9	6,2177	—	—
61,2	50,0	0,1510	—	0,3032
67,7	55,3	0,0847	—	0,0789
73,4	59,9	0,0662	—	0,0623
79,7	65,0	0,1560	—	0,1159
83,7	68,4	0,1388	—	0,1052
85,1	69,5	0,1306	—	0,1034
88,2	72,0	0,1636	—	0,1417
90,6	73,9	0,1760	—	0,1339
92,0	75,2	0,0983	—	0,1040
93,0	75,9	0,0736	0,0987	0,0855
94,1	77,0	0,0723	0,0933	0,0708
95,4	77,9	0,1274	0,1471	0,1209
96,8	79,0	0,1013	0,0815	0,0988
98,4	80,3	0,0681	0,0533	0,0655
98,7	80,6	0,0583	0,0509	0,0570
99,2	81,0	0,0568	0,0418	0,0504
99,30	81,07	0,057	0,042	0,050
99,50	81,25	0,060	0,038	0,049
99,77	81,45	0,066	0,042	0,049
100,00	81,63	0,087	0,088	0,076
81,8 всего SO_3	0,91 своб. SO_3	0,201	0,393	0,323
82,02	2,00	0,190	0,285	0,514
82,28	3,64	0,132	0,441	0,687
82,54	4,73	0,154	0,956	1,075

% всего SO_3.	% SO_3 свободнаго.	Чугунъ.	Литое желѣзо.	Сварочное желѣзо.
82,80	7,45	0,151	0,566	1,321
83,50	10,17	0,079	0,758	1,540
84,20	12,89	0,270	1,024	0,892
84,62	16,16	0,271	1,400	0,758
85,05	18,34	0,076	1,988	1,530
86,00	23,78	0,070	0,245	0,471
88,24	34,67	0,043	0,033	0,053
90,07	45,56	0,040	0,018	0,019

Общее содержаніе углерода, графита.

Чугунъ . . . . 3,55 % 2,787 %
Литое желѣзо . . . . . . 0,115 » —
Сварочное желѣзо. . . . 0,076 » —

7. Температура кипѣнія.

H_2SO_4 въ %.	SO_3 въ %.	Своб. SO_3 въ %.	Температура кипѣнія.	Высота барометра въ мм.
61,69	50,36	—	140	750
70,90	57,88	—	162	750
81,49	66,44	—	202	750
89,23	72,84	—	240	750
96,26	78,56	—	292	750
98,54	80,44	—	317	750
99,91	81,56	—	273	753
—	82,3	3,64	212	759
—	83,4	9,63	170	759
—	86,45	26,23	125	759
—	89,5	42,84	92	759
—	93,24	63,20	60	759
—	99,5	97,2	43	759

За точки кипѣнія мы считали тѣ температуры, которыя показывалъ погруженный въ жидкость термометръ, когда послѣдняя только что начинала кипѣть. Если кипятить жидкость съ обратнымъ холодильникомъ, получаются нѣсколько большія величины [1]). (См. рис. 6, табл. VII).

8. Упругость пара.

Методъ: упругость пара водной сѣрной кислоты мы опредѣляли обычнымъ способомъ, измѣряя пониженіе ртутнаго столба въ барометрической трубкѣ при различныхъ постоянныхъ температурахъ. Этотъ методъ не годится для опредѣленія упругости пара дымящей сѣрной кислоты, такъ какъ свободный сѣрный ангидридъ дѣйствуетъ на ртуть. Въ такомъ случаѣ мы производили измѣреніе въ желѣзномъ аппаратѣ при помощи манометра, что представлялось вполнѣ достаточнымъ для практическихъ цѣлей. (См. рис. 7, табл. VII).

Пониженіе въ мм. ртути [2]).

% H_2SO_4	мм. 20°	мм. 40°	мм. 60°	мм. 80°	мм. 100°
61,7	3	10	25	68	143
70,9	2	3	8	22	57
81,4	1	1	1,5	3	10
89,23					1
93,8					
96,26	0	0	0	0	0
97,76					
98,56					

[1]) Lunge, Berl. Ber. 11, 370, (*1878*).

[2]) См. также Regnault, Ann. d. chim. 15. 179 и Lunge's Handbuch, *1893*, 122 и 123.

Упругость пара нѣкоторыхъ сортовъ купоросиаго масла.

($^3/_4$ объема купороснаго масла + $^1/_4$ объема воздуха).

35	—	—	—	—	—	0,150	0,400
40	—	0,075	—	0,225	0,375	0,500	0,650
45	0,050	0,125	—	0,350	0,575	0,650	0,875
50	0,100	0,175	0,350	0,525	0,775	0,875	1,200
55	0,140	0,225	0,450	0,675	1,025	1,200	1,600
60	0,200	0,275	0,550	0,825	1,400	1,500	1,850
65	0,225	0,350	0,700	1,025	1,650	1,900	2,250
70	0,275	0,400	0,825	1,275	2,050	2,300	2,725
75	0,340	0,475	1,100	1,570	2,525	2,800	3,300
80	0,400	0,575	1,150	1,850	3,100	3,500	4,000
85	0,450	0,675	1,400	2,150	3,700	4,175	4,900
90	0,530	0,825	1,700	2,575	4,460	5,050	5,900
95	0,625	0,950	2,050	3,150	5,200	6,000	—
100	0,730	1,100	2,400	3,700	6,000	—	—

9. Скорость истеченія.

Методъ: кислоту наливали до мѣтки въ цилиндрическую, наверху немного съуженную стеклянную трубку, емкостью въ 320 куб. с. Выводное отверстіе было короткое, около $1^3/_4$ мм. въ длину. Время истеченія равныхъ объемовъ измѣрялось при помощи секундомѣра, показывавшаго $^1/_4$ секунды.

Опыты велись при постоянной температурѣ около 23°. (См. рис. 8, табл. VII).

10. Высота поднятія въ капиллярахъ.

Методъ: для опредѣленія высоты поднятія въ капиллярахъ служили плоскіе термометрическіе капилляры, тщательно вымытые и высушенные передъ каждымъ опытомъ. Мы наблюдали высоту поднятія какъ въ сухихъ капиллярахъ, такъ и въ предварительно смоченныхъ испытуемой жидкостью.

Въ большинствѣ случаевъ наблюденія согласовались. Если оказывалась разница, мы принимали за истинную высоту поднятія въ смоченномъ капиллярѣ.

Въ поперечномъ сѣченіи капилляры имѣли видъ ленты. Столбикъ ртути длиною въ 22 мм. вѣсилъ 0,0366 гр., а въ 52,5 мм.—0,0870 гр., такъ что на каждый миллиметръ длины приходилось 0,00166 гр. ртути, соотвѣтствовавшихъ объему въ 0,122 куб. с. (См. рис. 9, табл. VII).

КАПИЛЛЯРНОСТЬ ПРИ 22°.					Скорость истеченія сѣрной кислоты и купороснаго масла при 23°.	
H_2SO_4	% SO_3.	% своб. SO_3.	Перечисл. на H_2O = = 100.	Найдено въ мм.	Найдено въ секундахъ.	Перечисл. на H_2O = = 100.
Вода.	—	—	100	85	75,5	100
9,5%	—	—	95,29	81	75,5	100
18,7	—	—	90,58	77	75,75	103,3
27,8	—	—	85,88	73	76,5	101,3
37,3	—	—	82,35	70	77,5	102,6
46,4	—	—	76,47	65	80,0	106,0
55,9	—	—	71,76	61	82,5	109,3
65,2	—	—	65,88	56	86,5	114,6
74,4	—	—	61,17	52	95,0	125,8
81,5	—	—	55,88	47,5	104,5	138,4
86,1	—	—	51,76	44	107,0	141,7
86,8	—	—	51,17	43,5	107,25	142,0
89,2	—	—	49,41	42	107,5	139,7
93,8	—	—	44,70	38	98,0	129,8
96,3	—	—	42,35	36	103,5	137,1
97,7	—	—	40,58	34,5	105,5	139,7
98,6	—	—	40,00	34	106,0	140,4
100,3	81,8	0,9	38,23	32,5	110,0	145,7
100,9	82,4	4,2	38,23	32,5	111,0	147,0
101,9	83,2	8,5	37,64	32	111,5	147,7
103,4	84,4	15,1	37,64	32	114,0	151,0
104,4	85,2	19,4	36,47	31	117,5	155,6
106,8	87,2	30,3	36,47	31	126,0	166,9
108,8	88,8	39,0	35,29	30	130,0	170,8
111,2	90,8	49,9	35,29	30	150,0	198,7

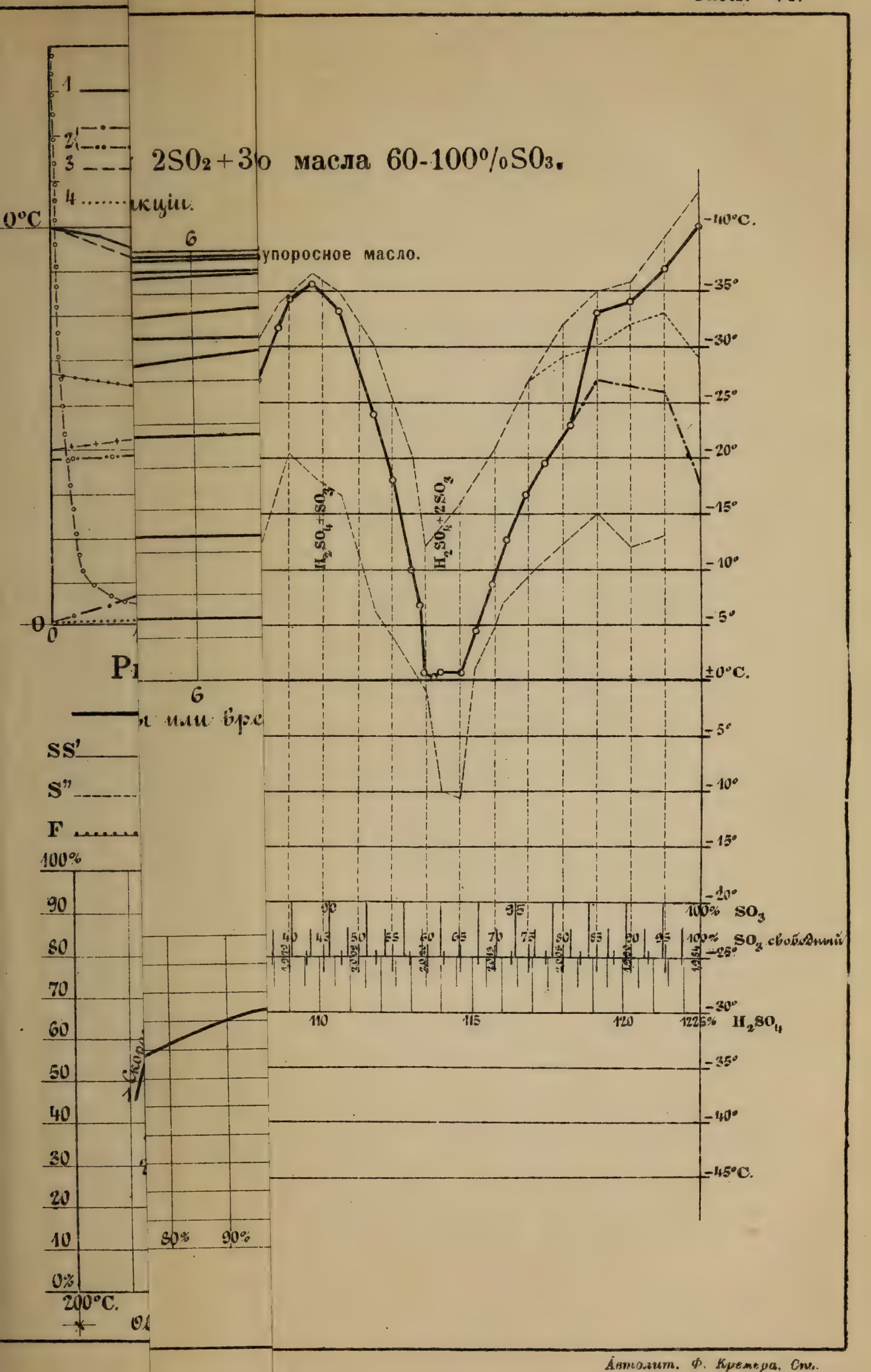
КАПИЛЛЯРНОСТЬ ПРИ 22°.					Скорость истеченія сѣрной кислоты и купороснаго масла при 23°.	
H_2SO_4.	% SO_3.	% своб. SO_3.	Перечисл. на H_2O = = 100.	Найдено въ мм.	Найдено въ секундахъ.	Перечисл. на H_2O = = 100°.
113,2	92,2	58,6	32,94	28	145,0	192,0
115,6	94,4	69,5	29,41	25	109,5	145,0
118,1	96,4	80,4	25,88	22	95,0	125,8
120,1	98,0	89,1	24,70	21	83,0	109,9
122,6	99,8	98,9	23,52	20	76,0	100,7

II. Таблица для опредѣленія содержанія свободнаго SO_3 въ купоросномъ маслѣ по найденному при анализѣ общему содержанію SO_3.

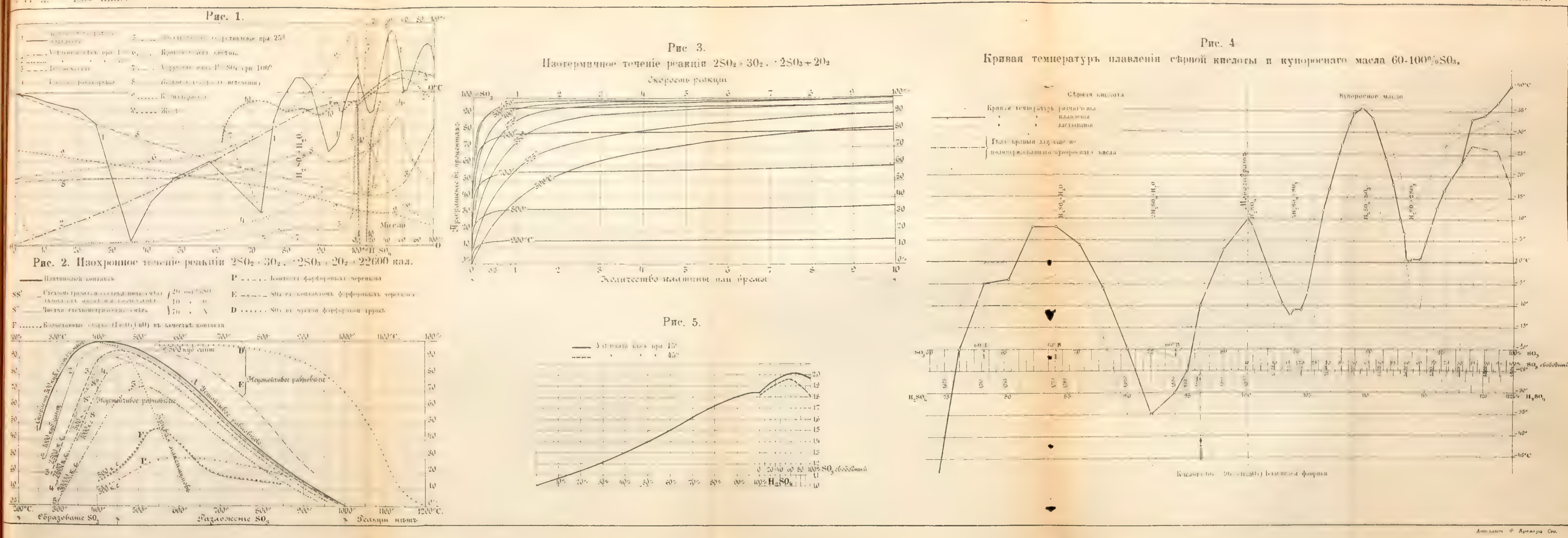
SO_3.		SO_3.		SO_3.		SO_3.		SO_3.	
Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.
81,63	0,0	83,0	7,5	84,4	15,1	85,8	22,7	87,2	30,3
81,7	0,4	83,1	8,0	84,5	15,6	85,9	23,2	87,3	30,9
81,8	0,9	83,2	8,5	84,6	16,2	86,0	23,8	87,4	31,4
81,9	1,5	83,3	9,1	84,7	16,7	86,1	24,3	87,5	31,9
82,0	2,0	83,4	9,6	84,8	17,2	86,2	24,9	87,6	32,5
82,1	2,6	83,5	10,2	84,9	17,8	86,3	25,4	87,7	33,0
82,2	3,1	83,6	10,7	85,0	18,3	86,4	26,0	87,8	33,6
82,3	3,6	83,7	11,3	85,1	18,9	86,5	26,5	87,9	34,1
82,4	4,2	83,8	11,8	85,2	19,4	86,6	27,0	88,0	34,7
82,5	4,7	83,9	12,3	85,3	20,0	86,7	27,6	88,1	35,2
82,6	5,3	84,0	12,9	84,4	20,5	86,8	28,1	88,2	35,8
82,7	5,8	84,1	13,4	85,5	21,0	86,9	28,7	88,3	36,3
82,8	6,4	84,2	14,0	85,6	21,6	87,0	29,2	88,4	36,8
82,9	6,9	84,3	14,5	85,7	22,2	87,1	29,8	88,5	37,4

SO_3.		SO_3.		SO_3.		SO_3.		SO_3.	
Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.	Общ. сод.	Своб.
88,6	37,9	90,9	50,5	93,2	63,0	95,5	75,5	97,8	88,0
88,7	38,5	91,0	51,0	93,3	63,5	95,6	76,1	97,9	88,6
88,8	39,0	91,1	51,6	93,4	64,1	95,7	76,6	98,0	89,1
88,9	39,6	91,2	52,1	93,5	64,6	95,8	77,1	98,1	89,7
89,0	40,1	91,3	52,6	93,6	65,2	95,9	77,7	98,2	90,2
89,1	40,6	91,4	53,2	93,7	65,7	96,0	78,3	98,3	90,7
89,2	41,2	91,5	53,7	93,8	66,2	96,1	78,8	98,4	91,3
89,3	41,7	91,6	54,3	93,9	66,8	96,2	79,3	98,5	91,8
89,4	42,3	91,7	54,8	94,0	67,3	96,3	79,9	98,6	92,4
89,5	42,8	91,8	55,4	94,1	67,9	96,4	80,4	98,7	92,9
89,6	43,4	91,9	55,9	94,2	68,4	96,5	81,0	98,8	93,5
89,7	43,9	92,0	56,4	94,3	69,0	96,6	81,5	98,9	94,0
89,8	44,5	92,1	57,0	94,4	69,5	96,7	82,0	99,0	94,6
89,9	45,0	92,2	57,5	94,5	70,1	96,8	82,6	99,1	95,1
90,0	45,6	92,3	58,1	94,6	70,6	96,9	83,1	99,2	95,6
90,1	46,1	92,4	58,6	94,7	71,2	97,0	83,7	99,3	96,2
90,2	46,6	92,5	59,2	94,8	71,7	97,1	84,2	99,4	96,7
90,3	47,2	92,6	59,7	94,9	72,2	97,2	84,8	99,5	97,3
90,4	47,7	92,7	60,3	95,0	72,8	97,3	85,3	99,6	97,8
90,5	48,3	92,8	60,8	95,1	73,3	97,4	85,8	99,7	98,4
90,6	48,8	92,9	61,3	95,2	73,9	97,5	86,4	99,8	98,9
90,7	49,4	93,0	61,9	95,3	74,4	97,6	86,9	99,9	99,5
90,8	49,9	93,1	62,4	95,4	75,0	97,7	87,5	—	—

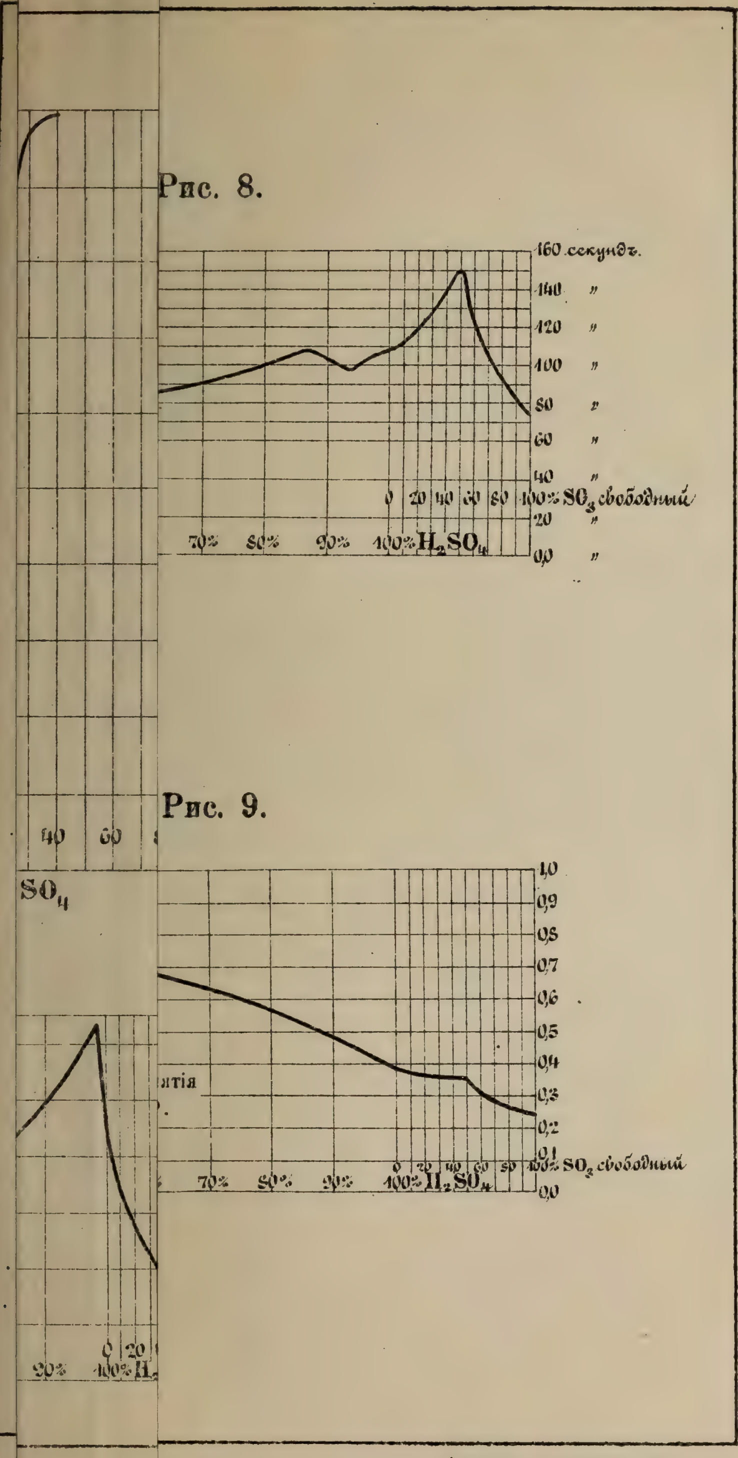
Октябрь 1901 года.
Лабораторія Баденскаго завода, Лудвигсгафенъ-на-Рейнѣ.



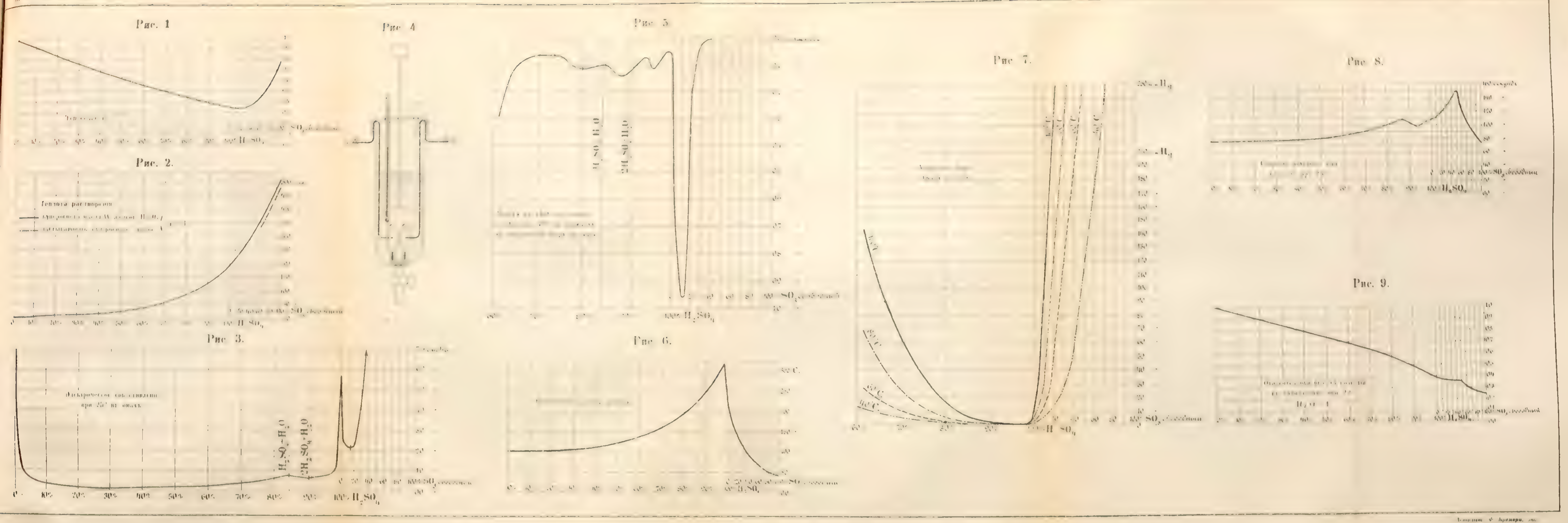
Автолит. Ф. Кремера. Спб.



Литография Ф. Кремера Спб.



Автолит. Ф. Кремера, Спб.


Рис. 1
Рис. 2.
Теплота растворенія
Рис. 3.
$H_2SO_4 \cdot H_2O$
$2H_2SO_4 \cdot H_2O$
$100\% H_2SO_4$
Рис 4
Рис 5
$H_2SO_4 \cdot H_2O$
$2H_2SO_4 \cdot H_2O$
$100\% H_2SO_4$
Рис 6.
Рис 7.
Рис 8.
Рис. 9.
H_2SO_4

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

Протоколъ 98-го засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, происходившаго 28-го февраля 1902 г.

Предсѣдательствуетъ *Вл. В. Марковниковъ*—предсѣдатель отдѣленія; присутствуютъ 14 членовъ и 10 постороннихъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Предлагаются въ члены Отдѣленія: Егоръ Ивановичъ Орловъ (предлагаютъ А. Н. Реформатскій и Н. И. Курсановъ) и Иванъ Федоровичъ Гуттъ (предлагаютъ И. А. Цѣликовъ и Н. И. Курсановъ). Предложенные закрытой баллотировкой избраны единогласно.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы сообщенія:

Л. А. Чугаевъ. Замѣтка по поводу предполагаемаго бактеріальнаго населенія нефти.

Референтъ по порученію Отдѣленія Химіи провѣрилъ работу Шейко, въ которой авторъ старается доказать присутствіе въ нефти и въ различныхъ ея фракціяхъ до перегоняющихся выше 300° включительно особыхъ микроорганизмовъ—кокковъ. Оказалось, что «кокки» г. Шейко безъ слѣда исчезаютъ при фиксаціи и окраскѣ микроскопическаго препарата, а также отъ прибавленія къ нефтяной жидкости смѣси спирта съ эфиромъ. Нѣтъ сомнѣнія въ томъ, что это не микробы, а мельчайшія капельки воды, взвѣшенныя въ нефтяной жидкости. Такимъ образомъ существованіе «нефтяныхъ микробовъ», совершенно невѣроятное уже a priori, можетъ считаться окончательно опровергнутымъ.

Вл. В. Марковниковъ прибавилъ, что онъ обратилъ вниманіе Отдѣленія на статью г. Шейко въ газетѣ «Нефтяное дѣло» и, согласно его желанію, просилъ провѣрить его наблюденія Льва Александровича Чугаева, какъ спеціалиста по бактеріологіи. Такую провѣрку Вл. В. Марковниковъ считалъ весьма полезной, дабы съ компетентной стороны опровергнуть неосновательные взгляды, отъ времени до времени появляющіеся въ нефтяной литературѣ. Такъ, года два тому назадъ г. Харичковъ утверждалъ, напр., что нефтяные остатки особенно способствуютъ развитію на ихъ поверхности споръ плѣсневыхъ грибковъ. Отсюда онъ заключаетъ, что нефть не представляетъ антисептика, годнаго для пропитыванія дерева съ цѣлью предохраненія его отъ гніенія.

Такія неправильныя наблюденія могутъ служить препятствіемъ для весьма важныхъ практическихъ примѣненій нефти, основывающихся на ея антисептическихъ свойствахъ.

Л. Г. Якубъ. Значеніе работъ Франкланда по металлоорганическимъ соединеніямъ въ исторіи развитія химическихъ знаній.

Референтъ далъ краткій обзоръ литературы по вопросу о роли Франкланда въ исторіи развитія химическихъ знаній и, указавъ на недостаточное освѣщеніе исторіей значенія Франкланда, разбираетъ его работы по металлоорганическимъ соединеніямъ, интересуясь теоретической ихъ стороной. Путемъ ряда примѣровъ и выдержекъ какъ изъ работъ Франкланда, такъ и изъ выдающихся трудовъ Кекуле, Кольбе и др., онъ доказываетъ, что помимо установленія основныхъ принциповъ теоріи атомности наука обязана Франкланду и дальнѣйшимъ развитіемъ этой теоріи въ смыслѣ разрѣшенія вопроса о перемѣнчивости атомности элементовъ. Идеи Франкланда явились особенно цѣнными и продуктивными въ примѣненіи къ вопросу объ атомности углерода. Указавъ на то, что и на теоріи углекислоты Кольбе ясно сказывается вліяніе идей Франкланда, что и Кекуле при формулировкѣ 4-хъ-атомности углерода руководствовался методомъ Франкланда, референтъ приходитъ къ тому заключенію, что обоснованіе атомности углерода явилось результатомъ удачнаго расширенія и примѣненія къ углероду методовъ и взглядовъ Франкланда. Поэтому Франкландъ долженъ быть признанъ однимъ изъ первыхъ піонеровъ теоріи строенія.

Вл. В. Марковниковъ. Замѣчаніе по поводу послѣдней работы Залозецкаго и Фраша. (Будетъ прислано отдѣльной статьей).

Протоколъ 99-го засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, происходившаго 14 марта 1902 года.

Предсѣдательствуетъ *Вл. В. Марковниковъ*—предсѣдатель Отдѣленія; присутствуютъ 9 членовъ и 7 постороннихъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Казначей Отдѣленія А. И. Россолимо читаетъ отчетъ о положеніи дѣлъ по продажѣ «Ломоносовскаго Сборника»: изъ 500 экземпляровъ продано 34 экземпляра на сумму 61 р.; роздано въ даръ различнымъ лицамъ и учрежденіямъ 96 экземпляровъ. Осталось 370 экземпляровъ. Постановлено закрыть финансовую комиссію за прекращеніемъ ея занятій. Предлагается въ члены Отдѣленія Владиміръ Робертовичъ Вильямъ — инженеръ-технологъ (предлагаютъ И. А. Цѣликовъ и Н. И. Курсановъ). Предложенный закрытой баллотировкой избранъ единогласно.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

Вл. В. Марковниковъ объ α-метиладипиновой кислотѣ.

Докладчикъ указалъ на то, что его предварительное сообщеніе о полученіи α-метиладипиновой кислоты вызвало провѣрку со стороны Буво и Тетри, а вслѣдъ затѣмъ и А. Сперанскаго въ лабораторіи Валлаха. Такое недовѣріе онъ объясняетъ тѣмъ, что въ замѣткѣ было указано на участіе Вл. А. Чердынцева. Теперь нерѣдко встрѣчаются работы, публикованныя подъ общимъ именемъ

извѣстнаго уже въ химической литературѣ лица и другого, только въ первый разъ появляющагося, при чемъ работа исполняется иногда исключительно ученикомъ. На западѣ это всѣмъ хорошо извѣстно, а потому и отношеніе къ такимъ работамъ иное. У насъ, къ счастью, дѣло обстоитъ иначе. Начинающіе химики работаютъ въ большинствѣ случаевъ при непосредственномъ участіи руководителя, рѣшающагося дать свое имя работѣ. Названные химики утверждаютъ, что α-кислота въ указанныхъ Вл. В. Марковниковымъ условіяхъ не получается. Они ошибаются: кислота получается. Объ этомъ будетъ напечатано особой замѣткой.

М. Н. Поповъ. Рефератъ по исторіи развитія теоріи строенія и послѣдующихъ теоретическихъ взглядовъ.

Въ 1661 г. въ сочиненіи Chemista Scepticus Робертъ Бойль впервые формулировалъ, что основная проблема химіи — изученіе состава тѣлъ. Вначалѣ XVIII вѣка работы Сталя положили начало широкому развитію проблемы Бойля; отъ него до Лавуазье основная проблема переживала въ своемъ развитіи періодъ качественныхъ изысканій. Съ Лавуазье начался періодъ количественныхъ изысканій. Въ 20-хъ годахъ XIX столѣтія явленія изомеріи привели Берцеліуса къ дальнѣйшему расширенію теоретическихъ взглядовъ. Въ этотъ дуалистическій періодъ задача Бойля формулировалась слѣдующимъ образомъ: химическая натура всякаго соединенія опредѣляется натурой его составныхъ частей, ихъ количествомъ и порядкомъ расположенія. Здѣсь впервые понятіе состава расширилось въ понятіе «конституція». Наступившій послѣ періодъ унитарныхъ воззрѣній былъ періодомъ реакціоннымъ. Вмѣсто познанія конституціи химическихъ соединеній выставлялась задача — изученіе химическихъ превращеній. Прежде, чѣмъ Бойль указалъ химіи ея путь, онъ заложилъ прочный фундаментъ ея въ видѣ корпускулярной теоріи. Далѣе Дальтонъ предложилъ болѣе раціональную теорію строенія матеріи—атомистическую. Частичная теорія Жерара и Лорана явилась расширеніемъ атомистической теоріи. Каницнаро завершилъ это дѣло и предложилъ новые атомные вѣса. Въ то же время Франкландъ положилъ начало теоріи атомности и проблема строенія матеріи пришла къ своему полному развитію. Словомъ, послѣ работъ Жерара, Лорана, Франкланда, Каницнаро необходимо было отрѣшиться отъ атомныхъ комплексовъ, какъ послѣднихъ элементовъ химическаго зданія, и перейти къ элементарнымъ атомамъ. Но за этотъ періодъ путь химіи, предначертанный Бойлемъ, былъ потерянъ и одному Кольбе мы обязаны, что окончательно его не утратили; онъ хранилъ плодотворный взглядъ Берцеліуса на конституцію химическихъ соединеній и на смыслъ раціональныхъ формулъ. Ему первому также принадлежитъ заслуга выясненія четырехатомности углероднаго пая. Словомъ, онъ служитъ мостомъ отъ Берцеліуса къ «періоду структурныхъ воззрѣній». Въ 1888 г. одновременно появились двѣ статьи Кекуле и Купера съ зачатками чисто структурныхъ представленій. Но Кекуле оставался при этомъ на почвѣ старыхъ воззрѣній и вноситъ поэтому противорѣчія, отъ которыхъ онъ избавился только въ 1865 г., когда создалъ свою теорію бензола. Куперъ всецѣло проникнутъ новыми взглядами и полагаетъ начало структурнымъ формуламъ. Затѣмъ наступаетъ затишье въ дальнѣйшемъ развитіи новой теоріи, пока А. М. Бутлеровъ на съѣздѣ въ Шпейерѣ не сдѣлалъ свой докладъ «нѣчто о химическомъ строеніи», гдѣ ясно и стройно высказаны всѣ основныя идеи структурныхъ воззрѣній. Дальнѣйшія работы Бутлерова разъясняли эту теорію

и въ его «Введеніи къ полному изученію органической химіи» она достигла полнаго развитія. Съ этихъ поръ новая теорія является общепринятой. Такимъ образомъ А. М. Бутлерова нужно считать основателемъ теоріи строенія; Кекуле и Куперъ являются только предвѣстниками періода структурныхъ воззрѣній. Въ 1869 г. Вл. В. Марковниковъ защищалъ диссертацію подъ заглавіемъ «Матеріалъ къ вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ». Эта диссертація кладетъ основы новой теоріи взаимнаго вліянія атомовъ. Задача новой теоріи по существу отлична отъ теоріи структуры. Теорія строенія указываетъ на взаимную связь элементовъ въ частицѣ, т. е. раскрываетъ «внѣшній механизмъ», дѣйствія котораго направляются и регулируются теоріей взаимнаго вліянія атомовъ. Изучая замѣщеніе водорода въ углеводородахъ хлоромъ и кислородомъ, теорія взаимнаго вліянія атомовъ разъясняетъ порядокъ замѣщенія. Выясняя реакціи выдѣленія элементарныхъ паевъ изъ частицы въ видѣ воды, галоидоводородной кислоты и тому подобныхъ простыхъ частицъ, а также уясняя распредѣленіе элементарныхъ сродствъ при прямомъ соединеніи органической частицы съ элементами воды, галоидоводородной кислоты и т. п., теорія приводитъ къ весьма существеннымъ правиламъ, раскрывающимъ механизмъ тончайшихъ и интереснѣйшихъ химическихъ процессовъ изомеризаціи. Въ новой работѣ «о законахъ образованія прямыхъ соединеній непредѣльными органическими частицами» Вл. В. Марковниковъ вновь обращаетъ вниманіе химиковъ на развитую имъ теорію. Всѣмъ этимъ былъ данъ толчокъ къ изученію механизма реакцій и на этой почвѣ начинаютъ появляться работы Эльтекова, Анри, Зайцева, Фаворскаго. Но всѣ эти труды какъ-то не стоятъ въ прямой связи съ теоріей, ихъ породившей, и потому мало способствовали ея дальнѣйшему развитію. Только въ послѣдніе годы стали появляться работы, подающія надежды на дальнѣйшее развитіе теоріи; сюда относятся работы Михаэля, Витторфа и Красускаго.

Секретарь Отдѣленія *Н. Курсановъ.*

О задачахъ біологической химіи [1]).

Проф. М. В. Ненцкаго.

Рѣчь, произнесенная въ торжественномъ засѣданіи на Съѣздѣ естествоиспытателей и врачей въ Краковѣ въ іюлѣ 1900 г.

Если кто, подобно мнѣ, болѣе тридцати лѣтъ посвятилъ научному труду въ извѣстномъ направленіи, у того помимо воли возникаетъ мысль о томъ, что

[1]) *Отъ переводчиковъ.* Настоящая статья представляетъ переводъ рѣчи, произнесенной проф. *М. В. Ненцкимъ* въ торжественномъ засѣданіи на съѣздѣ естествоиспытателей и врачей въ Краковѣ въ іюлѣ 1900 г. Покойный профессоръ намѣревался напечатать ее, дополнивъ новыми фактами, но смерть помѣшала осуществленію этого намѣренія; поэтому рѣчь эта, замѣчательная по богатству своихъ идей и по широтѣ, съ которою разсматривается вопросъ, остается до сихъ поръ мало извѣстной. Въ виду этого, появленіе ея въ печати представляется крайне желательнымъ, тѣмъ болѣе, что въ ней затрагиваются самые животрепещущіе вопросы біологіи.

И. Залескій, проф. *С. Салазкинъ*.

времени у него остается уже мало и что нужно считаться съ одной стороны съ собственными силами, съ другой съ предстоящими задачами, чтобы использовать какъ можно лучше это остающееся время и не растрачивать по мелочамъ пріобрѣтенной опытности въ методикѣ и матеріальныхъ средствахъ, но сосредоточить ихъ умѣло—carpe diem—говоритъ ему его научная совѣсть.

Если я припомню себѣ то, что въ началѣ моей научной дѣятельности казалось мнѣ трудно достижимымъ, и сравню съ тѣмъ, что въ продолженіе истекшихъ 30 лѣтъ достигнуто, то могу сказать вмѣстѣ съ Гёте „Wonach ich mich in der Jugend sehnte, davon habe ich im Alter die Fülle“. Синтезъ продуктовъ регрессивнаго метаморфоза, какъ, напримѣръ, ксантиновыхъ тѣлъ, мочевой кислоты и проч., синтезъ сахара, разложеніе бѣлка на кристаллическіе продукты, полученіе бѣлка въ кристаллическомъ видѣ—все это осуществлено. За это время и то, что представлялось намъ недоступнымъ, очутилось въ нашихъ рукахъ; и теперь мы, въ нашемъ постоянномъ стремленіи все впередъ, ставимъ себѣ для выполненія уже болѣе трудныя задачи. И я не сомнѣваюсь, что онѣ будутъ разрѣшены новымъ поколѣніемъ изслѣдователей, и у нашихъ преемниковъ появятся новыя цѣли, предугадать которыя въ настоящее время мы не въ состояніи. Появились новыя отрасли знанія, какъ бактеріологія, серотерапія и сотни новыхъ фактовъ, касающихся превращенія матеріи и вообще жизни какъ одноклѣточныхъ, такъ и болѣе сложныхъ организмовъ. Итакъ, если достигнутые результаты побуждаютъ насъ къ рѣшенію и изслѣдованію съ каждымъ разомъ все болѣе трудныхъ вопросовъ о жизни, то слѣдовало бы выяснить, какая же конечная цѣль нашихъ изысканій въ области біологической химіи?

Задачей біологической химіи является не только познаніе составныхъ частей одно-и многоклѣточныхъ организмовъ, но и превращеніе матеріи въ нихъ. На каждомъ шагу мы наталкиваемся на вопросъ, въ чемъ собственно состоитъ явленіе, что живая клѣтка образуется, питается, растетъ, размножается и въ концѣ концовъ раньше или позже всегда умираетъ и въ мертвой мы находимъ тѣ же самыя составныя части, что и въ живой? Возьмемъ, напр., мм. гг., живой одноклѣточный организмъ, въ родѣ дрожжевой клѣтки, амебы, бѣлаго кровяного тѣльца, во всѣхъ нихъ находятся на лицо тѣ явленія, которыя считаются характерными для жизни: organisatio, nutritio, evolutio, reproductio et mors; поднимемъ температуру любого изъ этихъ организмовъ на 10° выше ихъ оптимума, съ 40° до 50°, живая клѣтка дѣлается мертвою. При жизни этого живого организма мы можемъ утверждать, что онъ состоитъ изъ воды, бѣлка, углеводовъ, жировъ, экстрактивныхъ веществъ и тѣлъ неорганическихъ; тѣ же самыя составныя части и въ томъ же самомъ процентномъ составѣ мы находимъ и въ тѣлѣ мертваго организма. Итакъ, что же произошло на самомъ дѣлѣ? Какъ измѣнилась матерія при переходѣ живой клѣтки въ мертвую? Вопросъ этотъ повторяется на каждомъ шагу нашихъ изслѣдованій, и выясненіе его представляетъ конечную цѣль біологическихъ наукъ.

Возможно ли достигнуть этой цѣли? Или же, какъ утверждаютъ нѣкоторые, semper ignorabimus?

Я напередъ могу сказать, что каждый, работающій въ области біологіи, сознательно или безсознательно, стремится къ этой цѣли. Что до сихъ поръ сдѣлано въ этомъ направленіи и какія средства и пути будутъ употреблены для этого въ ближайшемъ будущемъ, это составитъ предметъ моего настоящаго доклада.

Прежде всего намъ нужно условиться относительно двухъ главныхъ пунктовъ: 1) что частицы (молекулы), изъ которыхъ состоитъ матерія, не безконечно малы, но имѣютъ опредѣленную величину и 2) что, на основаніи закона Авогадро, газы въ одинаковыхъ объемахъ, при одинаковой температурѣ и давленіи, содержатъ одинаковое число частицъ, а поэтому вѣса тѣлъ въ газообразномъ состояніи равны ихъ частичнымъ вѣсамъ. Такъ, напримѣръ, вѣсъ уксусной кислоты въ газообразномъ состояніи въ 30 разъ больше вѣса водорода, слѣдовательно, частичный вѣсъ $C_2H_4O_2$ въ 30 разъ больше частичнаго вѣса водорода (H_2).

Изъ изслѣдованій надъ диффузіей и треніемъ газовъ оказалось, что молекулы 1 к. см., напр., водорода, если представить себѣ ихъ расположенными одна возлѣ другой, занимаютъ пространство, равное 9500 кв. см. Изъ дальнѣйшихъ вычисленій слѣдуетъ, что количество всѣхъ молекулъ, находящихся въ 1 к. см.,$=5\times10^{19}$. Въ микроскопическомъ пространствѣ, съ діаметромъ въ 0,001 см., находится приблизительно 50,000 милліоновъ молекулъ водорода. Самый малый предметъ, доступный въ настоящее время для наблюденія при самомъ сильномъ микроскопическомъ увеличеніи, приблизительно$=0,00025$ см. Въ такомъ объемѣ, при давленіи одной атмосферы, могло бы помѣстититься свыше 1.000.000 молекулъ водорода (ср. Ostwald, Allg. Chemie Bd. 1 Stöch. S. 222).

Тотъ фактъ, что молекулы имѣютъ протяженіе, хотя и столь незначительное, весьма важенъ, такъ какъ отсюда слѣдуетъ, что мы въ молекулахъ имѣемъ дѣло съ матеріальными частицами извѣстной опредѣленной величины, и мы можемъ съ полнымъ правомъ предполагать, что и атомы, входящіе въ составъ молекулы, точно также имѣютъ извѣстное опредѣленное протяженіе.

Какъ извѣстно, сравнительно небольшое число тѣлъ можетъ быть переведено въ газообразное состояніе безъ разложенія молекулы. Но мы имѣемъ достаточно фактовъ, доказывающихъ, что если бы и болѣе сложныя соединенія можно было перевести въ газообразное состояніе, то и они подчинялись бы вышеупомянутымъ законамъ. Разсмотримъ теперь ближе свойства молекулъ.

Максвель называетъ молекулой такую матеріальную частицу, которая движется, если разсматривать это движеніе по отношенію къ центру ея массы, какъ одно цѣлое. Кромѣ этого движенія всей молекулы, въ ней самой двигаются составляющія ее части. Если предположить, что этими частями являются атомы, составляющіе молекулы, и представить себѣ движеніе каждаго атома въ видѣ движенія точки, то ему должна быть приписана способность перемѣщенія по тремъ направленіямъ и, слѣдовательно, число возможныхъ варіацій взаимнаго расположенія атомовъ въ каждой данной молекулѣ въ три раза больше, чѣмъ число атомовъ, ее составляющихъ.

Если теперь принять во вниманіе, что молекулы большинства органическихъ соединеній состоятъ изъ нѣсколькихъ десятковъ, а въ болѣе сложно построенныхъ изъ нѣсколькихъ тысячъ атомовъ, то вы можете, мм. гг., себѣ представить, какое громадное должно быть разнообразіе въ конфигураціи молекулы.

Въ сложно построенныхъ молекулахъ въ родѣ эфировъ (жировъ), высшихъ углеводовъ, глюкозидовъ, бѣлковыхъ тѣлъ, въ которыхъ большое число частицъ взаимно соединено въ формы ангидридовъ, полисахаридовъ, полиуреидовъ и проч., кромѣ главнаго центра, должны быть еще центры второго, третьяго и т. д. по-

рядка, играющіе важное значеніе въ опредѣленіи характера движеній, совершающихся въ этой сложной молекулѣ.

И, дѣйствительно, всѣ изслѣдованія въ области органической химіи за послѣднія 50 лѣтъ доказали и продолжаютъ доказывать, что характеръ молекулъ опредѣляется взаимнымъ расположеніемъ ея атомовъ, или движеніемъ, этими атомами совершаемымъ. Соединеніе C съ O и H въ томъ видѣ, какъ оно находится въ карбоксильной группѣ, придаетъ молекулѣ свойство кислоты; структурный характеръ частицы опредѣляетъ, будетъ ли данное соединеніе спиртомъ, алдегидомъ, кетономъ или эфиромъ; въ случаѣ нахожденія еще N,—амидомъ, нитриломъ, аминомъ и проч. Каждому химику извѣстно, что если въ данной молекулѣ атомъ углерода соединенъ съ четырьмя разнородными атомами или атомными группами, то молекула будетъ оптически активна; такой углеродный атомъ ассиметриченъ. Повидимому, и магнитное состояніе обусловливается своеобразными движеніями атомовъ въ молекулѣ желѣза. Точно также каждому химику извѣстно, какую важную роль играетъ характеръ расположенія боковыхъ группъ, находятся ли онѣ въ *о*-*м*-или *п*-положеніи. Мы хорошо знаемъ изъ технической химіи, что если въ ароматическихъ тѣлахъ находятся двѣ боковыя группы въ *о*-положеніи и, кромѣ того, еще одна группа не карбоксильнаго характера, то такія соединенія обладаютъ красящими свойствами—теорія такъ называемыхъ «beizenziehender Farbstoffe». Недавно В. Мейеръ доказалъ, что ортосоединенія труднѣе этерефицируются, чѣмъ мета- или пара-, а Е. Фишеръ, что амины, содержащіе двѣ смежныя алкильныя группы, можно превратить въ третичныя, но не въ четырехзамѣщенныя аммоніевыя основанія. Я бы могъ привести еще цѣлый рядъ фактовъ, доказывающихъ, что взаимное расположеніе атомовъ въ молекулѣ опредѣляетъ тотъ или другой ея характеръ. Теперь представьте, что въ сложныхъ молекулахъ, состоящихъ изъ 5—10 или большаго числа группъ второго, третьяго, четвертаго и т. д. порядковъ, могутъ имѣть мѣсто всѣ вышеупомянутыя конфигураціи. Мы знаемъ, напр., что въ бѣлкахъ, какъ тѣлахъ оптически активныхъ, должны находиться группы съ асимметрическимъ атомомъ углерода, да, кромѣ того, изъ нихъ получены активные лейцины, тирозины и проч. Въ бѣлкѣ мы находимъ три ароматическія группы, а именно тирозина, фенилаланина и скатолуксусной кислоты. При разложеніи бѣлковъ получается цѣлый рядъ одно- и двуосновныхъ аминокислотъ, тѣла изъ группы діаминокислотъ, какъ то: лизинъ, гистидинъ, аргининъ и проч. Кромѣ того, нужно упомянуть, что многія изъ бѣлковыхъ тѣлъ содержатъ въ своей частицѣ также и углеводныя группы.

Теперь легко понять, что въ такой сложной частицѣ молекулярное движеніе ея разнородныхъ боковыхъ цѣпей по отношенію къ общему центру должно носить другой характеръ по сравненію съ болѣе простыми молекулами, содержащими лишь немного атомовъ. Такая сложная молекула не можетъ претерпѣвать всѣхъ тѣхъ физическихъ измѣненій, которыя наблюдаются въ болѣе простыхъ молекулахъ; мы не можемъ перевести бѣлковъ въ жидкое, тѣмъ болѣе въ газообразное состояніе. Съ другой стороны, такая сложная молекула должна обнаруживать различное и разнообразное отношеніе къ вліянію химическихъ, термическихъ, электрическихъ и даже механическихъ на нее воздѣйствій.

Условія, необходимыя для существованія столь сложно построенныхъ мо-

лекулъ, будутъ все болѣе съуживаться. Какъ я уже давно показалъ, бѣлки, а также сахаръ въ щелочной средѣ и при обыкновенной температурѣ, поглощаютъ атмосферный кислородъ. Растворы бѣлковъ, безъ измѣненія взаимнаго расположенія атомовъ въ своей частицѣ, не могутъ переносить температуры выше 50°—60° Ц., равно какъ и дѣйствія водныхъ растворовъ щелочей, кислотъ, солей тяжелыхъ металловъ, спирта и проч. Свертываніе бѣлка, при нагрѣваніи, несомнѣнно объясняется перегруппировкой атомовъ въ его молекулѣ. Быть можетъ даже въ нѣкоторыхъ бѣлкахъ свертываніе вызываетъ полимеризацію въ томъ видѣ, какъ это имѣетъ мѣсто при полимеризаціи ціановой кислоты въ ціануровую или алдегида въ паралдегидъ; хотя болѣе правдоподобно, что при свертываніи происходитъ перемѣна подвижныхъ боковыхъ группъ на болѣе устойчивыя безъ полимеризаціи всей частицы, подобно переходу болѣе подвижной молекулы гидразобензола въ болѣе стойкій бензидинъ

$$\begin{array}{l} NH-C_6H_5 \\ | \\ NH-C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{array}$$

, ціанамида въ карбодіимидъ

$$C\begin{array}{l} \equiv N \\ \\ -NH_2 \end{array} = C\begin{array}{l} =NH \\ \\ =NH \end{array}$$

или ціанистаго аммонія въ мочевину

$$C\begin{array}{l} \equiv N \\ \\ -O{\cdot}NH_4 \end{array} = CO\begin{array}{l} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{array}.$$

Чѣмъ чувствительнѣе частица къ вліянію реактива, тѣмъ слабѣе ея потенціальная сила сцѣпленія, т. е. тѣмъ слабѣе такъ называемое химическое сродство.

Въ жидкостяхъ и отдѣленіяхъ животнаго организма находятся растворенными именно такія тѣла—бѣлки; многія изъ нихъ обладаютъ способностью расщеплять приходящія съ ними въ соприкосновеніе другія сложныя частицы на болѣе простыя; бѣлки съ такими свойствами носятъ названіе «гидролитическихъ энзимовъ». Иныя въ свою очередь, въ присутствіи кислорода, обладаютъ способностью переносить послѣдній къ другимъ молекуламъ; такіе энзимы называются «оксидазами». Другія еще, встрѣчаемыя главнымъ образомъ внутри живыхъ клѣтокъ, а не въ ихъ отдѣленіяхъ, несутъ еще болѣе сложныя отправленія. Такъ, недавно Бухнеръ, выпрессовывая сокъ изъ дрожжевыхъ клѣтокъ, получилъ богатую бѣлкомъ жидкость, которая въ 40°/₀р астворѣ сахара вызываетъ спиртовое броженіе, т. е. превращаетъ сахаръ въ спиртъ и угольную кислоту. Кремеръ замѣтилъ, что тотъ же выпрессованный сокъ (Hefepresssaft) обладаетъ также способностью превращать сахаръ въ гликогенъ. Винеръ показалъ, что въ водномъ настоѣ бычачьей печеночной ткани образуется мочевая кислота, а настой почекъ разрушаетъ ее. Одни считаютъ, что эти явленія производятся подъ вліяніемъ дѣйствія специфическихъ энзимовъ, другіе видятъ въ этомъ проявленіе дѣйствія еще живой растворенной протоплазмы. Точное разграниченіе этихъ воззрѣній представляется труднымъ. Быть можетъ, дальнѣйшія изслѣдованія покажутъ намъ, что живая протоплазма является смѣсью различныхъ энзимовъ, или же что она — единая молекула, способная къ проявленію различныхъ отправленій. Я обращаю вниманіе на этотъ фактъ весьма огромной важности: въ сокахъ, выжатыхъ изъ живыхъ клѣтокъ, осуществляются жизненные процессы, считавшіеся доселѣ исключительною, характеристическою чертою, присущею живому организму. Тутъ исчезаетъ граница между мертвымъ и живымъ. Колебанія натянутой струны, при малой частотѣ ихъ, воспринимаются только нашимъ глазомъ; при увеличе-

ніи ихъ до 32 въ 1'' они производятъ на нашъ слухъ ощущеніе самаго низкаго тона; подобно этому, по моему мнѣнію, является чисто условнымъ, считать ли упомянутыя выше явленія проявленіемъ дѣйствія энзимовъ или живой протоплазмы, или живого бѣлка, или жизни. Вы можете себѣ, мм. гг., представить, какая будущность предстоитъ изслѣдованіямъ въ этомъ направленіи и какъ прискорбно для отдѣльной личности уходить съ поприща научнаго труда, видя такія важныя задачи, предстоящія будущему поколѣнію.

Но съ другой стороны, въ качествѣ трезваго изслѣдователя, я долженъ предостеречь отъ преждевременныхъ выводовъ и преимущественно отъ обобщеній. Въ наукахъ естественныхъ вообще и біологическихъ въ частности никогда не слѣдуетъ, на основаніи нѣсколько наблюденныхъ фактовъ, выводить общіе законы. Въ послѣднее время, когда цѣлый рядъ изслѣдователей работаетъ надъ энзимами, наблюдаются частыя злоупотребленія словами «энзимъ», «ферментъ». Насколько мы могли ближе ознакомиться съ энзимами, мы вправѣ утверждать, что они принадлежатъ къ бѣлковымъ тѣламъ «съ лабильной» молекулой; но было бы преждевременно говорить, что всѣ энзимы тѣла бѣлковыя. Кромѣ того, никому не удалось выдѣлить энзимы въ чистомъ видѣ, подобно, напр., спирту, мочевинѣ, бензойной кислотѣ и проч. Чѣмъ больше мы стараемся очистить ихъ отъ такъ-называемыхъ примѣсей, чѣмъ болѣе, повидимому, дѣлаются они очищенными, тѣмъ болѣе они теряютъ въ своей дѣятельности, что ведетъ къ предположенію, что эти такъ называемыя примѣси существенно необходимы для проявленія дѣятельности энзимовъ во всемъ ея объемѣ. Въ качествѣ примѣра приведу собственныя наблюденія надъ пепсиномъ: охлаждая желудочный сокъ собаки, добытый по методу проф. И. Павлова, мы получаемъ пепсинъ въ формѣ зеренъ, энергично переваривающихъ бѣлокъ въ присутствіи 0,1%—0,5% соляной кислоты. Зерна состоятъ, главнымъ образомъ, изъ бѣлка, принадлежащаго къ группѣ нуклеопротеидовъ, но, кромѣ того, содержатъ еще соляную кислоту, фосфорнокислое желѣзо и лецитинъ; діализомъ можно настолько освободить желудочный сокъ отъ послѣднихъ примѣсей, что полученный сухой бѣлковый остатокъ будетъ содержать только 0,2% HCl, 0,3% $(PO_4)_2Fe_3$ и слѣды лецитина. Но оказывается, что такой препаратъ перевариваетъ слабѣе, чѣмъ зерна передъ освобожденіемъ ихъ отъ лецитина и фосфорнокислаго желѣза.

Необходимость присутствія нѣкоторыхъ, повидимому чуждыхъ тѣлъ, для проявленія специфической дѣятельности энзимовъ, выясняетъ намъ ихъ аналогію съ живыми организмами. Въ каждой живой клѣткѣ встрѣчаются, кромѣ тѣлъ бѣлковыхъ, еще жиры, лецитины и другія органическія и неорганическія соединенія, точно также необходимыя для ея жизнедѣятельности. Помимо того, въ такихъ сложныхъ бѣлковыхъ частицахъ, какія встрѣчаются въ живыхъ клѣткахъ, весьма трудно отличить, чтó является только механически примѣшаннымъ, а чтó дѣйствительною составною частью ихъ. Въ настоящее время большинство біологохимиковъ, вѣроятно, не сомнѣвается, что такъ называемая зола, т. е. неорганическія тѣла, получаемыя при сжиганіи бѣлковъ, въ большинствѣ случаевъ является не примѣсью, а входитъ въ составъ молекулы, подобно водороду или азоту. Частицы многихъ тѣлъ, входящихъ въ составъ организмовъ, теряютъ нѣкоторые свои элементы уже при дѣйствіи дестиллированной воды, т. е. при простомъ промываніи ихъ. Напримѣръ, геминъ теряетъ при этомъ хлоръ, а при болѣе продолжительномъ промываніи и же-

лѣзо. Въ живыхъ организмахъ, главнымъ образомъ, принадлежащихъ къ животному міру, мы на каждомъ шагу встрѣчаемъ соединенія, образующія такъ называемыя «аддиціонные» продукты, такъ, напримѣръ, соединеніе холаловой кислоты со спиртомъ или феноломъ, гемина со спиртомъ или кислотами. Недавно Бингъ напечаталъ работу, въ которой утверждаетъ, что раньше описанное Декселемъ сложное тѣло, названное имъ «іекориномъ», представляетъ собою аддиціонный продуктъ сахара и летицина, а еще раньше Либерманъ изъ Пешта описалъ различныя подобнаго рода соединенія бѣлковъ съ летицинами, такъ-называемые «лецитальбумины». Поэтому, можетъ быть, и въ пепсинѣ лецитинъ, соляная кислота и фосфорнокислое желѣзо находятся въ такомъ непрочномъ соединеніи съ бѣлкомъ, которое уже при дѣйствіи дестиллированной воды распадается на свои составныя части.

Отъ какой же атомной конфигураціи частицы зависитъ отличіе «лабильнаго» (живого) бѣлка отъ мертваго? Въ настоящее время отвѣтить на это трудно; мы имѣемъ только гипотезы, основанныя на сравнительно небольшомъ числѣ фактовъ. Принимая во вниманіе сложность частицы протеиновыхъ тѣлъ и разнообразіе бѣлковъ, свойственныхъ не только отдѣльнымъ организмамъ, но и каждой живой клѣткѣ, можно заранѣе сказать, что число этихъ конфигурацій должно быть весьма большимъ. Примѣромъ «лабильныхъ конфигурацій», лучше намъ извѣстныхъ, служатъ изъ органическихъ соединеній тѣла, принадлежащія къ группѣ ціана, алдегиды, кетоны, азины, перекиси, такъ называемыя ненасыщенныя соединенія и т. п. Пфлюгеръ предполагалъ, что различіе между живымъ и мертвымъ бѣлкомъ лежитъ въ ціановой группѣ. Лёвъ, замѣтивъ при своихъ наблюденіяхъ надъ водорослями (Spirogyra orthospira, nitida и т. д.), что живой бѣлокъ ихъ сильно редуцируетъ слабые щелочные растворы серебра—реакція, характерная для алдегидовъ—а послѣ перехода въ мертвое состояніе теряетъ эту способность, считаетъ алдегидную группу — характернымъ признакомъ живого бѣлка. При переходѣ бѣлка въ мертвое состояніе, подъ вліяніемъ химическихъ, термическихъ, электрическихъ или механическихъ воздѣйствій, кислородъ мѣняетъ свое алдегидное положеніе относительно углерода, переходя въ болѣе «стабильную конфигурацію». Многочисленныя и точныя работы Лёва говорятъ за то, что въ живомъ бѣлкѣ спирогиръ алдегидная группа является, если не единственнымъ, то во всякомъ случаѣ важнымъ факторомъ. Изслѣдованія въ этомъ направленіи представляютъ одну изъ наиболѣе важныхъ задачъ въ области будущей біологической химіи, такъ какъ проявленія жизни обусловливаются «лабильной» конфигураціей такихъ сложныхъ молекулъ и своеобразнымъ движеніемъ атомовъ въ этихъ молекулахъ. Представляется несомнѣннымъ фактомъ, что вода, кислородъ и незначительное повышеніе температуры являются главнымъ факторомъ при переходѣ мертваго, или, точнѣе говоря, «инертнаго» бѣлка въ живое; это обнаруживается при переходѣ скрытой жизни (vie latente) въ явную (vie manifestée) не только въ сѣменахъ растеній, но и у низшихъ организмовъ вродѣ инфузорій, Rotifera, Tardigrada или мучного червя (Anguillula tritici). Наблюденія и изслѣдованія изъ этой области сопоставилъ Кл. Бернаръ въ своей интересной монографіи «Leçons sur les phénomènes de la vie», стр. 65—124.

Какой глубины и какого характера измѣненія претерпѣваютъ органическія частицы при низкой относительно температурѣ, но при воздѣйствіи воздуха и воды, показываетъ раньше сдѣланное мною наблюденіе надъ мочевой кисло-

той. Строеніе этого тѣла извѣстно:

$$\begin{array}{lll} NH-CO & & \\ | \quad\;\; | & & \\ CO \quad C-NH & \diagdown & \\ | \qquad\; \| & & \rangle CO; \\ NH-C-NH & \diagup & \end{array}$$

частица его, если можно такъ сказать, скучена. Тѣло это въ щелочномъ растворѣ, при доступѣ воздуха, въ короткое время при температурѣ 37°—40° Ц., присоединяя къ частицѣ воду и кислородъ, переходитъ въ уроксановую к. $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + + O = C_5H_8O_6N_4$. Строеніе этой кислоты, по всей вѣроятности, слѣдующее:

$$\begin{array}{lll} NH-CO & & \\ | \qquad\; | & & \\ CO \quad C(OH)-NH & \diagdown & \\ | \qquad\; | & & \rangle CO. \\ NH_2 \quad COOH \quad NH_2 & \diagup & \end{array}$$

Быть можетъ, что измѣненіе бѣлковой частицы, поглощающей кислородъ воздуха, при обыкновенной температурѣ въ щелочной средѣ, носитъ такой же характеръ.

Интересно, могутъ ли такія «лабильныя» частицы бѣлка въ родѣ энзимовъ, токсальбуминовъ и антитоксиновъ сохраняться неопредѣленно долгое время безъ потери своихъ специфическихъ свойствъ? Немногочисленныя наблюденія въ этомъ направленіи отмѣчаютъ снова сходство между живыми организмами и «лабильнымъ» бѣлкомъ. Нѣкоторые энзимы, какъ химозинъ (Labferment) или трипсинъ, будучи высушены при низкой температурѣ, затѣмъ, спустя цѣлые годы, растворяются въ водѣ, осаждаютъ казеинъ или пептонизируютъ бѣлокъ. Въ этомъ сходство со скрытой жизнью покоящихся сѣмянъ и инфузорій. Въ водныхъ же растворахъ, при доступѣ свѣта и воздуха, тѣла эти раньше или позже теряютъ свои специфическія свойства, въ ихъ «лабильной» молекулѣ происходитъ перемѣщеніе атомовъ въ болѣе «стабильную» конфигурацію; можно было бы сказать, что они умираютъ. Изъ пяти характерныхъ для каждаго живого организма чертъ: организаціи, питанія, развитія, размноженія и смерти, только эта послѣдняя, т. е. уничтоженіе, была бы общимъ свойствомъ какъ для организованныхъ существъ, такъ и для растворимаго живого бѣлка.

Вотъ въ общихъ чертахъ главныя задачи біологической химіи. Въ настоящее время мы не можемъ даже мечтать о воспроизведеніи самого простого одноклѣточнаго организма въ нашихъ лабораторіяхъ; но уже одно признаніе этого представляетъ прогрессъ, доказывая, что мы отдаемъ себѣ отчетъ въ затрудненіяхъ, стоящихъ намъ на пути. Теперешнія наши стремленія направлены главнымъ образомъ къ тому, чтобы получить искусственно такія «лабильныя» бѣлковыя тѣла, которыя обладали бы свойствами энзимовъ. И разрѣшеніе этой задачи представляется намъ только въ далекомъ будущемъ... Но трудно быть пророкомъ. Усиленная работа столь многихъ работниковъ всего ученаго міра на этомъ поприщѣ, быть можетъ, я думаю, достигнетъ скорѣе этой цѣли. Прогрессъ біологіи зависитъ отъ прогресса другихъ опытныхъ наукъ, какъ физика, химія и морфологія. Главная задача біологической химіи состоитъ въ уясненіи явленій жизни, и задача эта легче всего осуществляется при изученіи одноклѣточныхъ организмовъ. Но задача не только въ этомъ. Уясненіе явленій жизни

въ болѣе сложныхъ организмахъ точно также составляетъ нашу цѣль; это — область огромная, почти безграничная. Тутъ мы стремимся къ распознанію спеціальной функціи каждаго органа, къ уясненію, насколько клѣтки, составляющія данный органъ, зависятъ отъ цѣлаго организма и насколько имъ присуща индивидуальная независимость; какъ долго онѣ живутъ, какъ питаются и какъ размножаются? Изслѣдованія послѣднихъ лѣтъ, какъ, напримѣръ, надъ бѣлыми кровяными тѣльцами, доказали, что они являются во многихъ отношеніяхъ независимыми образованіями, они вполнѣ самостоятельно поглощаютъ жиры, перевариваютъ бѣлокъ и крахмалъ; кромѣ того, оберегаютъ весь организмъ отъ чуждыхъ вредоносныхъ вліяній, болѣзнетворныхъ организмовъ, переносятъ нерастворимыя вещества изъ одного органа въ другой; можно было бы сказать, что они выполняютъ въ организмѣ животнаго функціи почтовыя и охранно-полицейскія. Задачъ, ожидающихъ своего рѣшенія, безконечное количество, и отдѣльный изслѣдователь, проработавъ всю свою жизнь, не можетъ повторить словъ Сенеки: «Si quis totam diem curvens perrenit ad vesperum, satis est», такъ какъ онъ видитъ, что одни поколѣнія за другими должны идти и работать и конца своихъ изслѣдованій не увидятъ. Но область нашихъ свѣдѣній будетъ дѣлаться все болѣе обширной и глубокой, и практическая польза, а особенно въ области медицины, все больше.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

Протоколъ 100-го засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, происходившаго 2-го мая 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Вл. В. Марковниковъ, предсѣдатель отдѣленія. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Въ виду отказа по недостатку времени А. И. Россолимо отъ должности казначея отдѣленія, избирается казначеемъ С. Н. Наумовъ. Предлагается въ члены отдѣленія Левъ Григорьевичъ Якубъ, окончившій московскій университетъ (предлагаютъ И. А. Цѣликовъ и Н. И. Курсановъ). Предложенный избирается единогласно.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

1) *Л. А. Чугаевъ.* О ксантогеновыхъ амидахъ.

2) *Онъ же.* О новомъ классѣ окрашенныхъ соединеній ксантогеноваго ряда.

3) *В. В. Мечниковъ.* Опытъ теоріи непрерывности состава химическихъ соединеній.

4) *Вл. В. Марковниковъ.* Объ ароматическихъ углеводородахъ грозненской нефти.

5) *И. А. Цѣликовъ.* О механизмѣ дегидратаціи ментола нѣкоторыми органическими кислотами.

6) Отъ имени *Е. И. Орлова* Н. И. Курсановъ. Объ окислительномъ дѣйствіи красной кровяной соли въ щелочной средѣ.

7) Отъ имени *Е. И. Орлова.* О іодированіи ализариновъ.

Краткое содержаніе двухъ послѣднихъ сообщеній Е. И. Орлова напечатано въ протоколѣ засѣданія отдѣленія химіи Р. Ф. Химическаго Общества 25 апрѣля 1902 г. (Ж. Р. Х. О. **34**, 449).

Секретарь Отдѣленія Химіи *Н. Курсановъ.*

Химія взрывчатыхъ веществъ.

Обзоръ журналовъ за 1901 годъ.

Н. Голубицкаго.

I. Составъ и нитрація клѣтчатки; продукты нитраціи.

Изслѣдованія объ оксицеллюлозахъ, Настюкова [1]). Оксицеллюлозы, полученныя изъ фильтровальной бумаги Шлейхера и Шилля окисленіемъ бѣлильной известью или хамелеономъ, при нагрѣваніи на водяной банѣ съ $5^0/_0$-ой сѣрной кислотой и затѣмъ, послѣ отмыванія кислоты, съ $10^0/_0$-ымъ растворомъ соды, даютъ оксицеллюлозы такого же элементарнаго состава, какъ и исходныя, но растворимыя въ водѣ. При кипяченіи съ сѣрной кислотой образуется также нѣкоторое количество сахара, дающаго съ фенилгидразиномъ гидразонъ, ближе не изслѣдованный, но, повидимому, гидразонъ маннозы. Водные растворы полученныхъ оксицеллюлозъ довольно прочны, какъ на холоду, такъ и при кипяченіи, и легко фильтруются черезъ бумагу; при содержаніи $5-10^0/_0$ вязки, подобно глицерину, и въ этомъ подобны вискозѣ Кросса и Бивана; осаждаются всевозможными солями, кислотами, спиртомъ и т. п., и въ этомъ отношеніи подобны коллоидальной целлюлозѣ Гинье, но отличаются отъ нея тѣмъ, что возстановляютъ Фелингову жидкость при кипяченіи и съ фенилгидразиномъ даютъ гидразоны. Растворимыя оксицеллюлозы при прокаливаніи въ тиглѣ оставляютъ незначительное количество щелочной, растворимой въ водѣ, золы; осажденныя изъ растворовъ кислотами, онѣ при высыханіи теряютъ способность растворяться, но способность эта можетъ быть возстановлена новымъ нагрѣваніемъ съ $10^0/_0$-ымъ растворомъ соды; такіе же переходы показываютъ и гидразоны. Эти растворимыя оксицеллюлозы Н. считаетъ натріевыми солями соотвѣтствующихъ кислотъ; сами кислоты растворимы въ водѣ, но при высыханіи переходятъ въ нерастворимые ангидриды или лактоны; по отношенію къ Фелинговой жидкости и фенилгидразину, Н. относитъ ихъ къ алдегидо- или кетокислотамъ. Водные растворы оксицеллюлозъ даютъ съ мѣдными, желѣзными и т. под. солями нерастворимые въ водѣ окрашенные осадки, которые разсматриваются Н., какъ соли соотвѣтственныхъ металловъ съ оксицеллюлозо-кислотами. Новыя оксицеллюлозы въ водныхъ растворахъ вращаютъ влѣво, іодомъ не окрашиваются, съ флороглюциномъ и соляной к. не даютъ реакціи на пентозы. β-оксицеллюлозы, полученныя Кроссомъ и Биваномъ при окисленіи целлюлозы азотной кислотой, въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ весьма близки къ вышеописаннымъ оксицеллюлозамъ, но довольно рѣзко отличаются отъ нихъ по нѣкоторымъ физическимъ признакамъ; для отличія отъ нихъ, а также отъ α-оксицеллюлозъ Вица, Н. предлагаетъ назвать новыя оксицеллюлозы γ-оксицеллюлозами.

О целлозѣ, біозѣ изъ целлюлозы, Скраупа и Кёнига [2]). Сахаръ, образованіе котораго наблюдалъ Настюковъ [3]) при гидролизѣ оксиклѣт-

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 310; Berl. Ber. 34, 719.
[2]) Skraup & König, Berl. Ber. 34, 1115.
[3]) Nastukoff, Berl. Ber. 34, 719; см. выше.

чатки и который даетъ гидразонъ, подобный гидразону маннозы, судя по описанію, тождественевъ съ соединеніемъ, которымъ занимаются С. и К. и которому они дали названіе «целлозы». Целлоза образуется при дѣйствіи уксуснаго ангирида и концентрированной сѣрной кислоты на целлюлозу въ водѣ ацетильнаго прозводнаго, изъ котораго при омыленіи спиртовой щелочью былъ полученъ сахаръ, дающій съ фенилгидразиномъ соединеніе, весьма похожее на гидразонъ маннозы [1]). Однако ближайшее изслѣдованіе показало, что получается не моноза, но біоза. При омыленіи не щелочью, но сѣрной кислотой, получается глюкоза; контрольные опыты омыленія спиртовой щелочью α- и β-ацетильныхъ производныхъ глюкозы показали, что получается лишь глюкоза, безъ сколько-нибудь замѣтныхъ количествъ маннозы. Целлоза есть простѣйшій полисахаридъ изъ целлюлозы, подобно тому какъ мальтоза — простѣйшій полисахаридъ изъ крахмала. Отсюда вытекаетъ тотъ важный фактъ, что целлюлоза и крахмалъ—въ корнѣ различныя вещества, и клѣтчатка не можетъ быть разсматриваема, какъ полимеризованный крахмалъ.

Фаберомъ и Толленсомъ было ранѣе [2]) указано, что получаемыя при помощи различныхъ окислителей (азотная кислота, бромъ и углекислый кальцій) оксиклѣтчатки при кипяченіи съ известью и водой кромѣ клѣтчатки даютъ еще изосахариновую и діоксимасляную кислоты. По изслѣдованіямъ Мурумова, Закка и Толленса [3]) въ этихъ условіяхъ и о к с и к л ѣ т ч а т к а, получаемая при окисленіи клѣтчатки хлорноватокаліевой солью и соляной кислотой, также даетъ кромѣ клѣтчатки изосахариновую и діоксимасляную кислоты. Тѣ же авторы изслѣдовали и г и д р о к л ѣ т ч а т к у Жирара. Увеличивъ крѣпость сѣрной кислоты (съ 45 до 50° Б) они достигли болѣе сильнаго дѣйствія послѣдней. Полученная гидроклѣтчатка состоитъ изъ очень ломкихъ и, подъ микроскопомъ, очень короткихъ волоконъ; съ іоднымъ растворомъ даетъ слабое, а съ растворомъ хлористаго цинка очень сильное синее окрашиваніе; нѣсколько возстановляетъ Фелингову жидкость при кипяченіи; съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго натра даетъ студень, при чемъ отчасти растворяется съ желтымъ окрашиваніемъ, и разведенной соляной кислотой осаждается изъ раствора въ хлопьяхъ; при кипяченіи съ 3%-ой сѣрной кислотой растворяется, и тогда въ жидкости содержится нѣкоторое количество замѣтно вращающей вправо глюкозы; при кипяченіи съ известью и водой даетъ изосахариновую кислоту и аморфныя кальціевыя соли, т. е. продукты, подобные получаемымъ при оксиклѣтчаткѣ; точно ли они тѣ же, покажетъ дальнѣйшее изслѣдованіе.

Въ статьѣ о ц е л л ю л о з ѣ, о к с и ц е л л ю л о з ѣ, г и д р о ц е л л ю л о з ѣ, п е к т и н о в ы х ъ в е щ е с т в а х ъ и т р а г а к а н т ѣ Толленсъ [4]), на основаніи собственныхъ работъ (совмѣстно съ Фаберомъ, Мурумовымъ и Заккомъ), а также работъ Бумке и Вольфенштейна, Кросса и Бивана, Виньона, Настюкова, даетъ слѣдующую классификацію целлюлозъ и ихъ окси- и гидропроизводныхъ:

A. Целлюлозы.

B. Гидратированныя целлюлозы, т. е. гидроцеллюлозы и гемицеллюлозы. Онѣ не имѣютъ возстановительныхъ свойствъ; но въ дальнѣйшихъ продуктахъ дѣйствія кислоты на клѣтчатку встрѣчаются возстановляющія тѣла.

---

[1]) Ср. Skraup, Berl. Ber. **32**, 2413, Ж. Р. Х. О. **32**, (2), 82.
[2]) Faber & Tollens, Berl. Ber. **32**, 2589; Ж. Р. Х. О. **32**, (2) 81.
[3]) Murumow, Sack. & Tollens, Berl. Ber. **34**, 1427.
[4]) Tollens. Berl. Ber. **34**, 1434.

*

C. Целлюлозы съ кислыми, т. е. карбоксильными группами; сюда относятся пектиновыя кислоты (къ нимъ близокъ по свойствамъ трагакантъ). Такія вещества съ карбоксильными группами могутъ образоваться не только при окисленіи, какъ эти имѣетъ мѣсто при образованіи оксицеллюлозъ, но и при дѣйствіи щелочей, подобно общеизвѣстному превращенію многихъ алдегидовъ въ соотвѣтствующіе спирты и кислоты. Подобныя тѣла со свойствами кислотъ Бумке и Вольфенштейнъ называютъ ацидцеллюлозами.

D. Целлюлозы съ кислыми карбоксильными (или лактонными) и возстановительными, т. е. алдегидными или кетонными группами. Сюда относятся оксицеллюлозы и, въ особенности, содержащееся въ обыкновенныхъ оксицеллюлозахъ въ связи съ целлюлозой чрезъ кислородъ (подобно тому какъ въ эфирахъ) болѣе богатое кислородомъ, сравнительно съ ней, вещество—целлоксинъ. Гидралцеллюлозу Бумке и Вольфенштейна Т. относитъ также къ оксиклѣтчаткамъ, хотя считаетъ формулу ея еще не установленной съ такой достовѣрностью, чтобы, на основаніи ея, можно было выводить какія-либо заключенія относительно другихъ оксиклѣтчатокъ; оксиклѣтчатки, по его мнѣнію—дѣйствительные продукты окисленія клѣтчатки. Является вопросомъ дальнѣйшаго изслѣдованія, происходитъ-ли здѣсь кромѣ окисленія и гидролизъ.

По поводу статьи Толленса Вольфенштейнъ и Бумке [1]) заявляютъ, что они по прежнему считаютъ гидралцеллюлозу продуктомъ гидратаціи, а не окисленія клѣтчатки. Обобщая эти воззрѣнія по отношенію къ «оксиклѣтчаткамъ», которыя Толленсъ считаетъ подобными эфирамъ соединеніями клѣтчатки съ продуктами собственно окисленія, они приводятъ слѣдующую классификацію клѣтчатокъ, которую считаютъ естественнѣе и полнѣе даваемой Толленсомъ:

A. Клѣтчатки.
B. Гидратированныя клѣтчатки (гидроклѣтчатки).
a) возстановляющія (гидралцеллюлозы).
b) возстановляющія и съ карбоксильными группами.
c) съ карбоксильными группами (ацидцеллюлоза) и не возстановляющія.
d) не востановляющія и безъ карбоксильныхъ группъ (образованіе лактона).

Извѣстно, что при окисленіи целлюлозы азотной кислотой получаются растворимыя въ аммiакѣ β-оксицеллюлозы. Кроссъ и Биванъ [2]) получили при своихъ первыхъ опытахъ выходы лишь въ 30%, почему (а также по фіолетовому окрашиванію β-оксицеллюлозъ съ хлорцинкіодомъ) и пришли къ заключенію, что молекула клѣтчатки должна состоять изъ постояннаго ядра и вторичныхъ, легко окисляющихся группъ, удаленіе которыхъ не мѣняетъ значительно химическаго характера целлюлозы. Такіе же выходы были получены Буллемъ [3]); Фаберъ и Толленсъ [4]) получили уже 70%; наконецъ, Настюковъ [5]) въ замѣткѣ объ оксицеллюлозахъ указываетъ, что имъ достигнуты выходы болѣе 90%. Изъ этого Настюковъ заключаетъ, что гипотеза Кросса и Бивана не находится въ связи съ образованіемъ β-оксицеллюлозы. Въ противуположность указанію Кросса и Бивана β-оксицеллю-

---

[1]) Wolffenstein & Bumcke, Ber. Ber. **34**, 2415.
[2]) Cross & Bevan, J. Chem. soc. **43**, 22; *1883*.
[3]) Bull, J. Chem. Soc. **71**, 1090; *1897*.
[4]) Faber & Tollens, Berl. Ber. **32**, 2589; *1899*.
[5]) Nastukoff, Berl. Ber. **34**, 3589.

лозы даютъ по Н. баріевыя соли; даютъ ихъ и γ-оксицеллюлозы, получаемыя при окисленіи целлюлозы хлорной известью [1]), но съ меньшимъ содержаніемъ барія. Если по результатамъ опредѣленія барія разсчитать наименьшій возможный молекулярный вѣсъ, то для β-оксицеллюлозы получаются формулы 7—8 $C_6H_{10}O_{5,35}$, а для γ-оксицеллюлозы—35—42 $C_6H_{10}O_{5,25}$, что уже довольно близко къ величинамъ, полученнымъ ранѣе Н. для α-оксицеллюлозъ [2]). Въ заключеніе Н. перечисляетъ признаки, отличающіе β-оксицеллюлозы отъ γ-оксицеллюлозъ.

Фентонъ и Гостлингъ ранѣе [3]) указали, что при дѣйствіи бромистаго водорода на левулозу, сорбозу, тростниковый сахаръ и инулинъ образуется бромметилфурфуролъ, и что это вещество характерно для кетогексозъ или веществъ, образующихъ ихъ при гидролизѣ. Распространивъ опыты на другіе углеводы, они нашли [4]), при нѣсколько измѣненныхъ условіяхъ взаимодѣйствія, что при дѣйствіи бромистаго водорода на клѣтчатку различнаго происхожденія также получается бромметилфурфуролъ, откуда и заключили, что клѣтчатка должна заключать одну или нѣсколько группъ или ядеръ, тождественныхъ съ содержащейся въ левулозѣ, т. е. содержать кетонную группу.

По этому поводу Кроссъ и Биванъ [5]) высказываютъ свои соображенія о кетонномъ строеніи клѣтчатки. Соображенія эти слѣдующія:

1) Тетраацетильное производное $C_6H_6O(OAc)_4$ [6]) есть истинное производное клѣтчатки, эфиръ нераспавшейся молекулы, и проще всего производится отъ кетонной формулы клѣтчатки $CO:(CH.OAc)_4:CH_2$.

2) Азотная кислота окисляетъ клѣтчатки въ оксиклѣтчатки и кислоты низшаго частичнаго вѣса, а оксиклѣтчатки при дѣйствіи извести даютъ діоксимасляную и изосахариновую кислоты [7]); продукты съ нормальною цѣпью C_6 отсутствуютъ,—и простѣйшее толкованіе этого состоитъ въ томъ, что исходныя группы были кетоннаго строенія.

3) Вилль и Ленце [8]) при изслѣдованіи азотныхъ эфировъ показали, что кетозы отличаются отъ алдозъ тѣмъ, что не даютъ высшихъ возможныхъ по теоріи эфировъ въ силу внутренней конденсаціи на счетъ двухъ гидроксильныхъ группъ. Нитроклѣтчатка, дающая высшій трехазотный эфиръ (C_6) съ трудомъ и съ выходомъ менѣе теоретическаго, подчиняется общему характеру кетозъ и ихъ ангидридовъ.

4) Изслѣдованія Броуна и Морриса объ ассимиляціи въ растеніяхъ показываютъ бо́льшую связь клѣтчатки съ левулозой, т. е. кетозой, чѣмъ съ декстрозой.

Въ другой замѣткѣ о сахарахъ изъ клѣтчатки Фентонъ [9]) указываетъ, что при дѣйствіи хлористаго водорода на клѣтчатку образуются въ равныхъ молекулярныхъ отношеніяхъ хлорметилфурфуролъ и декстроза.

---

[2]) Nastukoff, Berl. Ber. 33, 2237; Ж. Р. Х. О. 33 (2), 21.
[1]) Nastukoff, Berl. Ber. 34, 719; см. выше.
[3]) Fenton & Gostling, J. Chem. Soc. 73, 854; *1898*.
[4]) Fenton & Gostling, J. Chem, Soc. 79, 364.
[5]) Cross & Bevan, J. Chem. Soc. 79, 366.
[6]) Cross & Bevan, Cellulose, 38.
[7]) Faber & Tollens, Berl. Ber. 32, 2595; Ж. Р. Х. О. 32, (2), 81
[8]) Will & Lenze, Berl. Ber. 31, 68; Ж. Р. Х. О. 30, (2), 119—120.
[9]) Fenton. Proc. Chem. Soc. 17, 166.

Простѣйшее объясненіе этого заключается по мнѣнію Ф. въ томъ, что продуктъ гидролиза (целлоза Скраупа и Кёнига [1]) заключаетъ остатки и кетогексозы и алдогексозы.

О составѣ натронцеллюлозы и дѣйствіи воднаго аммiака на натронцеллюлозу, Тиле [2]). Мерсеръ, открывшій натронцеллюлозу, придалъ ей составъ $C_{12}H_{20}O_{10}.2NaHO$, а въ различныхъ руководствахъ принимается формула $C_{12}H_{20}O_{10}.NaHO$. Т. на основаніи дѣйствія аммiака на мерсеризованный хлопокъ пришелъ къ заключенію, что формула Мерсера правильна.

Лунге, совмѣстно съ Беби [3]), опубликовалъ продолженіе произведенныхъ въ его лабораторіи изслѣдованій о нитроклѣтчаткѣ. При настоящемъ состояніи нашихъ знаній въ вопросѣ о степеняхъ нитраціи клѣтчатки, дѣйствительная величина молекулы которой и до сихъ поръ не установлена съ полной достовѣрностью, Л. считаетъ формулу $C_{24}H_{40}O_{20}$ достаточной для характеристики извѣстныхъ до сихъ поръ степеней нитраціи клѣтчатки, соотвѣтственно чему имъ и принимается раздѣленіе и номенклатура нитроклѣтчатокъ, данная Віелемъ; принимать для клѣтчатки еще бóльшій молекулярный вѣсъ, какъ это дѣлаетъ Менделѣевъ, которому удалось приготовить растворимую въ спирто-эфирной смѣси нитроклѣтчатку съ 12,44$^0/_0$ азота, занимающую мѣсто какъ разъ по срединѣ между нерастворимой деканитроклѣтчаткой и растворимой эннеанитроклѣтчаткой Віеля,—по мнѣнію Л. нѣтъ достаточныхъ основаній, такъ какъ существуетъ и растворимая форма деканитроклѣтчатки.—Наивысшей достижимой стойкой степенью нитраціи Л. по прежнему считаетъ эндеканитроклѣтчатку; при нѣкоторыхъ составахъ кислотъ даже безъ прибавленія фосфорнаго ангидрида удалось получить продукты съ содержаніемъ азота, приближающимся къ додеканитроклѣтчаткѣ, но они непрочны и легко теряютъ часть азота до содержанія, отвѣчающаго эндеканитроклѣчаткѣ. Кромѣ того опыты показали, что при пониженіи содержанія воды въ смѣси кислотъ до минимума (прибавленіемъ дымящейся сѣрной кислоты) процентное содержаніе азота въ продуктѣ нитраціи не увеличивается, такъ что примѣненіе наиболѣе концентрированныхъ кислотныхъ смѣсей совершенно безполезно. — При изслѣдованіи вліянія воды на процессъ нитраціи примѣнялись смѣси практически одинаковыхъ количествъ сѣрной кислоты уд. в. 1,83 и освобожденной отъ низшихъ окисловъ азота азотной кислоты уд. в. 1,50 (количество послѣдней было нѣсколько больше) — измѣнялось лишь содержаніе воды; при прочихъ равныхъ условіяхъ нитрація велась при 16°—18° въ теченіе 24 ч. Съ увеличеніемъ количества воды содержаніе азота падало; при графическомъ изображеніи зависимость между этими двумя величинами выражается очень правильной кривой. Судя по отношенію къ спирто-эфирной смѣси (1 : 3), получаемые продукты представляютъ смѣси различныхъ степеней нитраціи, что и понятно, если принять во вниманіе разбавленіе смѣси кислотъ образующейся при нитраціи водою. Для полученія пироксилина съ высокимъ процентнымъ содержаніемъ азота совершенно нѣтъ надобности въ примѣненіи кислотныхъ смѣсей, содержащихъ мало воды: при

[1]) Skraup & König, Berl. Ber. 34, 1115; см. выше.
[2]) Thiele, Chem. Ztg. 25, 610.
[3]) Lunge & Bebie. Z. ang. Chem. *1901*, 483, 507, 537 & 561. Прежнія изслѣдованія: Lunge & Weintraub, Z. ang. Chem. *1889*, 441 & 467; Ж. Р. Х. О. 32, (2), 82. Общее сопоставленіе: Lunge, J. Amer. Chem. Soc. 23, 527.

отношеніи сѣрной кислоты къ азотной $\frac{1}{1}$ допустило содержаніе 10°/₀ воды, а а при отношеніи $\frac{3}{1}$ — до 12°/₀; къ такому же заключенію пришелъ при изслѣдованіи стойкости нитроклѣтчатокъ и Вилль [1]), который показалъ, что, при прочихъ равныхъ условіяхъ и одинаковомъ отношеніи между сѣрной и азотной кислотами, скорость, съ которою отъ нитроклѣтчатокъ отщепляется азотъ при 135°, уменьшается при увеличеніи содержанія воды въ смѣси кислотъ. При увеличеніи содержанія воды растворимость продуктовъ нитраціи постепенно повышается, доходитъ до полной и затѣмъ снова падаетъ. Въ присутствіи большого количества воды нитрація становится все менѣе и менѣе полною; въ началѣ идетъ еще нѣкоторая нитрація, но затѣмъ только образуется оксиклѣтчатка, на что указываетъ полное или частичное раствореніе въ разведенной щелочи, осажденіе изъ растворовъ кислотами или алкоголемъ, интенсивная окраска отъ основныхъ красящихъ веществъ, возстановленіе Фелинговой жидкости и образованіе соединеній съ фенилгидразиномъ. Съ увеличеніемъ содержанія воды измѣняется и строеніе продуктовъ нитраціи: волокна сокращаются, исчезаетъ характерное ихъ скручиваніе, затѣмъ они распадаются на мелкія частички. При кипяченіи съ водою продукты, получаемые на смѣсяхъ съ большимъ содержаніемъ воды, теряютъ не болѣе азота, чѣмъ продукты приблизительно съ такимъ же содержаніемъ его, но полученные на болѣе крѣпкихъ кислотахъ; и тѣ и другія нитроклѣтчатки замѣтно не отличаются по взрывчатости.—Вліяніе температуры на процессъ нитраціи при отношеніи сѣрной кислоты къ азотной 3:1 было уже разобрано при прежнихъ изслѣдованіяхъ. Можно къ этому прибавить, что при увеличеніи количества сѣрной кислоты вліяніе это сказывается еще сильнѣе: съ отношеніемъ $\frac{11}{1}$ при повышеніи температуры на нѣсколько градусовъ получается такой же эффектъ, какъ съ отношеніемъ $\frac{3}{1}$ при повышеніи на 20°—30°. — Вліяніе измѣненія отношенія сѣрной кислоты къ азотной также было уже разобрано. Л. удалось получить продуктъ, по содержанію азота отвѣчающій деканитроклѣтчаткѣ, но вполнѣ растворимый въ спирто-эфирѣ. Указаніе Вилля, что увеличеніе содержанія сѣрной кислоты въ смѣси кислотъ ускоряетъ разложеніе нитроклѣтчатки, позволило Л. дополнить свои собственныя заключенія указаніемъ, что при фабрикаціи пироксилина съ высокимъ содержаніемъ азота не слѣдуетъ превосходить отношенія сѣрной кислоты къ азотной 3 : 1.—Виньонъ показалъ, что нитрованная клѣтчатка и нитрованная оксиклѣтчатка возстановляютъ Фелингову жидкость независимо отъ степени нитраціи, почему и пришелъ къ заключенію, что при нитраціи клѣтчатки образуется оксиклѣтчатка. Л., изслѣдуя отношеніе полученныхъ имъ продуктовъ къ основнымъ красящимъ веществамъ (метиленовой сини)—общая реакція на оксиклѣтчатку—установилъ, что образованіе оксиклѣтчатки происходитъ лишь при разведенныхъ кислотахъ и не имѣетъ мѣста при концентрированныхъ. Тѣ же результаты получились и съ реактивомъ Шиффа (фуксиносѣрнистая кислота). — Отношеніе продуктовъ нитраціи къ спирто-эфирной смѣси (3 ч. эфира и 1 ч. спирта) также было изслѣдовано Л. ранѣе. При продолженіи изслѣдованій имъ былъ слегка затронутъ вопросъ о значеніи отно-

---

[1]) См. далѣе.

сительныхъ количествъ спирта и эфира: мѣняя ихъ отношеніе, онъ наблюдалъ и измѣненіе растворимости. Л. отрицательно относится къ формуламъ Киснемскаго [1]), связывающимъ составъ кислотныхъ смѣсей съ содержаніемъ азота и растворимостью продукта нитраціи, и считаетъ ихъ безполезными для практики. — Изслѣдовавъ вліяніе на продуктъ нитраціи содержанія въ азотной кислотѣ азотноватаго ангидрида, Л. не только подтверждаетъ прежнія свои указанія, что обычное для продажныхъ кислотъ содержаніе азотноватаго ангидрида не оказываетъ вреднаго вліянія на содержаніе азота и выходъ продукта, но и дополняетъ ихъ въ томъ отношеніи, что указываетъ на отсутствіе замѣтнаго вліянія и на прочность по пробамъ Абеля и Томаса [2]), а также и на температуру взрыва. — Нитруя различные сорта хлопка (гигроскопическая вата, нѣкоторые сорта американскаго и египетскаго хлопка) смѣсью кислотъ, отвѣчающей образованію коллодіоннаго хлопка, Л. получилъ продукты, не имѣющіе важныхъ отличій другъ отъ друга, почему и пришелъ и къ заключенію, что перемѣнные результаты, наблюдаемые при фабрикаціи нитроклѣтчатки, и главнымъ образомъ коллодіоннаго хлопка, зависятъ не отъ измѣненія качествъ употребленнаго хлопка, но отъ неодинаковыхъ условій нитраціи. Вообще, во многихъ мѣстахъ работы разсѣяны указанія по вопросу о полученіи и свойствахъ коллодіоннаго хлопка.

Дальнѣйшее развитіе своихъ воззрѣній на процессъ нитраціи клѣтчатки и зависимость между составомъ смѣси кислотъ и составомъ продукта нитраціи представляетъ Киснемскій въ статьяхъ о нитраціи клѣтчатки въ ограниченномъ количествѣ кислотной смѣси [3]) и о нитраціи гигроскопической ваты въ большомъ количествѣ кислотной смѣси при температурѣ 14°—15° [4]).

Обыкновенно принимаютъ, что при нитраціи клѣтчатки смѣсью азотной и сѣрной кислотъ, послѣдняя играетъ роль лишь водуотнимающаго средства (напр. даже въ послѣдней по времени появленія работѣ о нитроклѣтчаткахъ— Лунге и Беби). Изслѣдованія Кросса, Бивана и Дженкса [5]) о смѣшанныхъ эфирахъ клѣтчатки и объ отношеніи клѣтчатки къ смѣси кислотъ при нитрованіи показываютъ, напротивъ того, что сѣрная кислота принимаетъ прямое участіе въ реакціи нитрованія. При нитрованіи хлопка смѣсью сѣрной и азотной кислотъ въ отношеніи 3 : 1 съ различнымъ содержаніемъ воды, при 16° въ теченіе часа, и промываніи нитроклѣтчатки кипящей водой до удаленія всѣхъ веществъ кислаго характера, полученные продукты оказались содержащими связанную сѣрную кислоту, и тѣмъ болѣе, чѣмъ ближе смѣсь кислотъ подходила по составу къ «моногидрату». Еще большое количество связанной сѣрной кислоты въ продуктѣ нитраціи получилось при уменьшеніи времени взаимодѣйствія до 7 минутъ и при промываніи лишь холодной водой до нейтральной реакціи, при чемъ промывныя воды титровались, что позволяло судить о количествѣ отщепленной кислоты; при этомъ бѣленый хлопокъ далъ больше связанной сѣрной кислоты, чѣмъ небѣленый. Очевидно, что изъ азотныхъ эфировъ, приготовляемыхъ при обычныхъ усло-

---

[1]) Mémorial des poudres et salpêtres 10, 64.
[2]) Simon Thomas, Z. ang. Chem. *1898*, 1027; Ж. Р. Х. О. 31, (2), 131.
[3]) «Артиллерійскій журналъ» *1901*, № 1, стр. 39.
[4]) «Артиллерійскій журналъ» *1901*, № 2, стр. 203 и № 3, стр. 269,
[5]) Cross, Bevan & Jenks, Berl. Ber. 34, 2496.

віяхъ—съ нѣсколько разведенными смѣсями кислотъ,—связанная сѣрная кислота удаляется легко, т. е. входящіе въ составъ эфира остатки сѣрной кислоты гидролизуются при обычномъ способѣ очищенія кипящей водой. Кромѣ того К., Б. и Д. нашли, что того же результата можно достигнуть и обработкой ацетономъ, разведеннымъ водой настолько, чтобы устранить обычное растворяющее дѣйствіе ацетона на азотные эфиры [1]). Этимъ путемъ они надѣются достигнуть раздѣленія смѣшанныхъ эфировъ клѣтчатки.

Виньономъ было уже указано [2]), что различныя степени нитраціи клѣтчатки энергично возстановляютъ Фелингову жидкость. При распространеніи изслѣдованій на другіе азотные эфиры оказалось [3]), что это эфиры метиловаго и этиловаго спиртовъ, гликоля, глицерина и пентаэритрита не возстановляютъ Фелинговой жидкости, тогда какъ эфиры эритрита, дульцита, маннита, арабита и рамнита возстановляютъ. Для объясненія этого факта В. высказываются слѣдующія соображенія о возстановительной способности азотныхъ эфировъ въ зависимости отъ ихъ строенія. Формулы алкоголей, эфиры которыхъ обладаютъ возстановительной способностью, представляютъ цѣпи изъ извѣстнаго числа группъ (—CH.OH—), оканчивающіяся группами ($—CH_3$) или ($—CH_2OH$); при нитраціи группы CH.OH, переходя въ $CH.NO_3$, становятся кислыми, и, если число ихъ въ частицѣ достаточно велико, то конечная первичная группа окисляется въ группу гидрата алдегида $CH{<}^{OH}_{OH}$. Нитрація алкоголей съ открытыми цѣпями и атомностью 4 или выше можетъ быть представлена слѣдующимъ образомъ: въ первую фазу азотная кислота окисляетъ конечную группу CH_2OH и этерифицируетъ центральныя группы CH.OH:

$$CH.OH - CH_2OH + 2HNO_3 = CH(NO_3)CH{<}^{OH}_{OH} + HNO_2 + H_2O;$$

во вторую фазу азотистая кислота дѣйствуетъ на гидратъ алдегида:

$$CH_3(NO_3) - CH{<}^{OH}_{OH} + HNO_2 = CH(NO_3) - CH{<}^{OH}_{ONO} + H_2O,$$

давая изонитросоединеніе, переходящее подъ вліяніемъ щелочи:

$$- CH{<}^{OH}_{ONO} + KHO = - CHO + KNO_2 + H_2O$$

въ алдегидъ, который и возстановляетъ Фелингову жидкость. Поэтому понятно, что азотный эфиръ пентаэритрита

$$\begin{array}{c} CH_2.NO_3 \\ | \\ CH_2NO_3—C—CH_2NO_3 \\ | \\ CH_2.NO_3 \end{array}$$

не обладаетъ возстановительной способностью.

---

[1]) Cp. Luck & Cross. J. Soc. Chem. Ind. **19**, 642; Ж. **33**, (2), 24.
[2]) Léo Vignon, C. R. **126**, 1658; **131**, 509. Ж. Р. Х. О. **31**, (2); 219; **33**, (2), 23.
[3]) Vignon & Gerin, C. R. **133**, 515, 540, 590 & 641.

Работы Виньона [1]): 1) о нитроклѣтчаткахъ; 2) о возстановленіи нитроклѣтчатокъ; 3) объ оксиклѣтчаткахъ изъ хлопка, льна, конопли и китайской крапивы; 4) о клѣтчаткѣ, мерсеризованной и осажденной клѣтчаткѣ, гидроклѣтчаткѣ и 5) объ ацетильныхъ производныхъ клѣтчатки и оксиклѣтчатки были опубликованы ранѣе [2]).

Куайнэнъ [3]) описываетъ методъ опредѣленія растворимой нитроклѣтчатки въ пироксилинѣ и бездымномъ порохѣ, состоящій въ томъ, что изъ навѣски изслѣдуемаго вещества послѣдовательными обработками смѣсью спирта и эфира извлекаютъ всю растворимую часть, при чемъ отстаиваніе мутныхъ растворовъ достигается очень быстро при помощи центрифугированія, и послѣ сушенія прямо взвѣшиваютъ нерастворимую часть.

II. Пороха и другія взрывчатыя вещества.

Въ случаѣ, если при приготовленіи бездымнаго пороха желатинированіемъ нитроклѣтчатки посредствомъ эфира при охлажденіи получается плохая масса, Бернаду [4]) рекомендуетъ прибавку небольшого количества (до 5%) алкоголя.

Бернаду [5]), описывая уже привилегированный [6]) имъ способъ приготовленія новаго бездымнаго пороха желатинированіемъ нитроклѣтчатки эфиромъ при охлажденіи, между прочимъ указываетъ, что растворимую нитроклѣтчатку для этой цѣли слѣдуетъ приготовлять нитрованіемъ гидроклѣтчатки, или же обыкновенной клѣтчатки, но при нагрѣваніи.

Для приготовленія бездымнаго пороха изъ нерастворимой въ спирто-эфирѣ нитроклѣтчатки съ болѣе высокимъ содержаніемъ азота, чѣмъ въ пентанитроклѣтчаткѣ, Бернаду [7]) охлаждаетъ смѣсь нерастворимой нитроклѣтчатки и эфира до температуры, лежащей ниже температуры застыванія 95%-аго (по объему) спирта: при этой температурѣ нитроклѣтчатка растворяется или желатинируется эфиромъ.

Для приготовленія не желатинированнаго бездымнаго пороха Асканъ [8]) прямо, безъ предварительнаго очищенія, нитруетъ какое либо дерево охлажденной смѣсью изъ 3 ч. сѣрной и 1 ч. сильно концентрированной азотной кислоты, промываетъ массу растворомъ соды, сушитъ, затѣмъ смачиваетъ растворомъ отдающихъ кислородъ солей (KN_3,$KClO_3$,$Ba(NO_3)_2$,$KMnO_4$) и снова сушитъ.

При приготовленіи бездымнаго пороха Пфлугъ [9]) рекомендуетъ прибавку динитронафталина къ желатинированной нитроклѣтчаткѣ

---

[1]) Vignon, Bull. Soc. Chem. [3], **25** : (1) 130; (2) 133; (3) 135; (4) 137; (5) (& Gerin.) 139.
[2]) Vignon, C. R. **131**, 509, 530, 558, 588 & 708; Ж. Р. Х. О, **33**, (2), 23—24.
[3]) Quinan, J. Amer. Chem. Soc. **23**, 258.
[4]) Bernadou, DRP. № 125 100; Chem Centr. *1901.* II, 1140.
[5]) Bernadou, Rev. Prod. Chim. 3, 341; J. Soc. Chem. Ind. [**20**, **154**].
[6]) См. Bernadou, Eng. Pat. N° 1167; J. Soc. Chem Ind. **19**, 851; Ж. Р. Х. О. **33**, (2), 29.
[7]) Bernadou. Eng. Pat. N° 2253; J. Soc. Chem. Ind. **20**, 617.
[8]) Aschan, Шведск. пат. N° 11964; Chem. Ztg. **25**, 299.
[9]) Pflug, DRP. N° 125098; Chem. Centr. *1901.* II, 1140.

или къ соединенію ея съ нитроглицериномъ, при чемъ достигается пониженіе теплоты горѣнія, безъ недостатковъ, свойственныхъ мононитросоединенію.

Для приготовленія гремучихъ солей, а въ частности гремучей ртути, Анджелико [1]) совѣтуетъ вмѣсто стариннаго метода—дѣйствія алкоголя на растворъ ртути въ азотной кислотѣ—слѣдующій способъ: къ раствору ртути въ избыткѣ разведенной азотной кислоты прибавляютъ концентрированный водный растворъ малоновой кислоты и нѣсколько капель раствора азотистонатріевой соли. При этомъ съ сильнымъ выдѣленіемъ углекислоты и повышеніемъ температуры выдѣляется гремучая ртуть, которую перекресталлизовываютъ изъ кипящей воды. Ходъ реакціи А. объясняетъ слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{\text{малоновая к.}}{CH_2(COOH)_2} \longrightarrow \underset{\text{изонитровомалоновая к.}}{C(NOH)(COOH)_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{изонитромалоновая к.}}{C(NOOH)(COOH)_2} \longrightarrow \underset{\text{изонитроуксусная к.}}{CH(NOOH)(COOH)} + CO_2 \longrightarrow$$

$$\underset{\text{изонитрометанъ}}{CH_2 : NOOH} \longrightarrow \underset{\text{гремучая к.}}{C : NOH},$$

т. е. разсматриваетъ, какъ и Нефъ, гремучую кислоту какъ оксимъ окиси углерода. Съ ціануксусной кислотой реакція идетъ иначе, съ образованіемъ другихъ продуктовъ, а не гремучихъ соединеній.

Въ сообщеніи, посвященномъ фабрикаціи пикриновой кислоты, Якоби [2]) даетъ отчетъ о фабрикаціи, свойствахъ и многообразномъ техническомъ примѣненіи пикриновой к. и пикратовъ.

Приготовленіе пикриновой кислоты [3]) было описано Гутенсономъ ранѣе [4]).

Для приготовленія пикриновой кислоты Венггёферъ [5]) и Нейманъ [6]) рекомендуютъ примѣнять вмѣсто подверженнаго частымъ колебаніямъ цѣнъ фенола—анилинъ. Для этой цѣли анили́нъ превращается въ сульфаниловую кислоту обработкой дымящейся сѣрной кислотой, сульфаниловая кислота діазотируется азотистой кислотой, и полученная такимъ образомъ діазобензолсульфоновая кислота обработывается азотной кислотой.

Жираромъ привилегированъ [7]) способъ приготовленія пикратовъ, описанный имъ ранѣе [8]).

---

[1]) Angelico, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5], 10, I, 476; Chem. Centr. *1901.* II, 404.

[2]) Jacobi. Vortrag im Bezirksverein Deutscher Ingenieure, Köln. 19. Mai *1901*; Chem. Centr *1901.* II. 565.

[3]) Gutensohn, DRP. N° 126197; Chem. Ztg. 25. 1118. Eng. Pat. N° 9398; J. Soe. Chem Ind. 20, 837.

[4]) Gutensohn, Eng. Pat. N° 16628; J. Soc. Chem. Ind. 19, 1114; Ж. Р. Х. О. 33, (2). 30.

[5]) Wenghöffer, DRP. N° 125096; Chem. Centr. *1901* II, 1005. Eng. Pat. N° 16371; J. Soc. Chem. Ind. 20, 933. См. также: Rev. Prod. chim. 4, 35; J. Soc. Chem. Ind. 20, 570.

[6]) Neumann, U. S. Pat. N° 666657; Chem. Ztg 25, 137.

[7]) Girard, DRP. N° 122151; Chem. Centr. *1901.* II, 328. U. S. Pat. N° 669030; Chem. Ztg. 25, 249.

[8]) Girard, Rev. Prod. Chim. 3, 213: J. Soc. Chem. Ind. 19, 1144; Ж. Р. Х. О 33, (2), 30.

Для приготовленія взрывчатыхъ веществъ съ хлорноватыми солями Стритъ [1]) смѣшиваетъ растворъ нитроглицерина или нитроклѣтчатки или какой-либо органической соли ароматическаго нитропроизводнаго, напр. пикрата анилина, и нитро- или азотѣла въ какомъ-либо животномъ, растительномъ или минеральномъ маслѣ (въ особенности касторовомъ) съ хлоратомъ или перхлоратомъ. Для введенія въ такіе составы сѣры С. рекомендуетъ [2]) предварительньно растворять ее при 140° или 180° въ примѣмѣняемомъ маслѣ (лучше всего льняномъ).

Подобный же способъ фабрикаціи взрывчатыхъ веществъ рекомендуетъ и Жираръ [3]), но для устраненія вытеканія масла онъ совѣтуетъ переводить его въ твердое состояніе посредствамъ прибавки мыла.

Также и Бонне [4]) для приготовленія малочувствительныхъ къ нагрѣванію взрывчатыхъ веществъ съ хлорноватыми солями примѣняетъ раствореніе въ свободныхъ жирныхъ кислотахъ, а также ихъ смѣсяхъ, или въ смѣсяхъ жирныхъ кислотъ съ растительными жирами или маслами.

Альвизи [5]) опубликовалъ продолженіе своихъ изслѣдованій о новыхъ взрывчатыхъ и детонирующихъ веществахъ, посвященное, какъ и прежнія его изслѣдованія, разработкѣ вопроса о примѣненіи перхлората аммонія.

Фидлеръ [6]) въ качествѣ усовершенствованія во взрывчатыхъ веществахъ описываетъ безопасное взрывчатое вещество, сотоящее изъ двухъ, въ отдѣльности невзрывчатыхъ составныхъ частей: *a*) смѣсь хлорноватокаліевой и марганцовокаліевой солей, съ прибавкой или безъ прибавки двухромокаліевой соли, впрессованная въ бумажные, металлическіе или какіелибо другіе патроны; *b*) жидкость, состоящая изъ смѣси нитробензола и терпентина въ различныхъ пропорціяхъ (отъ 4 : 1 до 3 : 2). Сухіе патроны насыщаются жидкостью незадолго предъ употребленіемъ.

Фюреръ [7]) рекомендуетъ въ качествѣ взрывчатаго вещества смѣсь изъ алюминія (или другого легкаго металла), азотноаммоніевой соли и угля въ пропорціи $4NH_4NO_3 + 2Al + C$, сгорающую съ большимъ выдѣленіемъ тепла.

Цабель [8]) указываетъ взрывчатое вещество, состоящее изъ смѣси перекиси барія или другого щелочноземельнаго металла и карбида кальція, которою наполняютъ одно отдѣленіе цилиндрическаго натрона съ одной или нѣсколькими перегородками изъ тонкаго листового цинка; въ другое отдѣленіе помѣщается разведенная сѣрная или соляная кислота, которая довольно скоро

---

[1]) Street, DRP. N° 117051; Chem. Centr. *1901.* I, 212.

[2]) Street, DRP. N° 118102; Chem. Centr. *1901.* I, 552.

[3]) Girard, Eng. Pat. N° 214; J. Soc. Chem. Ind. 20, 155. DRP. N° 119593; J. Soc. Chem. Ind. 20, 609.

[4]) Bonnet, DRP. N° 124237; Chem. Ztg. 25, 906. Rev. Prod. Chim. 4, 83; J. Soc. Chem. Ind. 20, 932. Eng. Pat. N° 21068; J. Soc. Chem. Ind. 20, 1024.

[5]) Alvisi, Gazz. chim. ital. 31, I, 221; Chem. Centr. *1901.* I. 1393. Прежнія статьи: Gazz. chim. ital. 29, I, 121 & 399. II, 64 & 748: Chem. Centr. *1899.* II, 461, 548 & 784. *1900.* I, 443; Ж. Р. Х. О. 32, (2), 88.

[6]) Fiedler, Eng. Pat. № 8101; J. Soc. Chem. Ind. 20, 837.

[7]) Fuehrer. Eng. Pat. № 16277; J. Soc. Chem. Ind. 20, 68.

[8]) Zabel, DRP. № 118396; Chem. Ztg. 25, 207.

разъѣдаетъ перегородку, проникаетъ къ смѣси,—и отъ взаимодѣйствія выдѣляющихся ацетилена и перекиси водорода тотчасъ происходитъ взрывъ.

Краткій обзоръ успѣховъ промышленности взрывчатыхъ веществъ за 1899 и 1900 гг. напечаталъ Пауль [1]).

III. Прочность и разложеніе взрывчатыхъ веществъ.

Въ замѣткѣ о такъ называемой «пробѣ нагрѣваніемъ» для взрывчатыхъ веществъ (при которой наблюдается, чрезъ сколько времени выдѣляющіеся изъ взрывчатаго вещества при опредѣленной температурѣ окислы азота окрашиваютъ іодокрахмальную бумагу) Кёлленъ [2]) указываетъ, что іодокрахмальныя бумажки различнаго происхожденія даютъ для одного и того же образчика взрывчатаго вещества результаты, значительно разнящіеся другъ отъ друга. При разслѣдованіи этого наблюденія онъ пришелъ къ заключенію, что здѣсь главную роль играетъ употребленная пропускная бумага: при такого рода эмпирическихъ пробахъ необходимо работать насколько возможно при одинаковыхъ условіяхъ. Это впрочемъ уже извѣстно занимающимся приготовленіемъ взрывчатыхъ веществъ, и напр. англійское военное вѣдомство примѣняетъ для своихъ надобностей реактивную бумагу, получаемую изъ одного источника, при чемъ каждая свѣжеприготовленная партія бумаги сравнивается съ предшествовавшими. При испытаніи іодокрахмальныхъ бумажекъ, приготовленныхъ въ различное время, на пироксилинѣ, нитроглицеринѣ, ихъ смѣси (масса для приготовленія кордита) и готовомъ кордитѣ К. нашелъ, что бумажки измѣняются съ теченіемъ времени, какъ бы созрѣваютъ, и лишь по истеченіи шести недѣль—по причинѣ, въ настоящее время еще необъяснимой—становятся постоянными и сохраняются годами безъ измѣненія. Поэтому К. въ интересахъ усовершенствованія пробы предлагаетъ имѣющимъ надобность въ іодокрахмальныхъ бумажкахъ объединиться и пользоваться бумажками изъ одного источника, гдѣ бы подъ надзоромъ опытнаго химика, спеціалиста по взрывчатымъ веществамъ, онѣ заготовлялись на цѣлый рядъ лѣтъ,—и съ бумажками этого центральнаго учрежденія можно было бы сравнивать бумажки другихъ учрежденій; К. ведутся опыты по замѣнѣ бумаги очень тонкими пластинками изъ неглазурованной глины, но пока они еще незакончены. Въ настоящее время можно считать установленнымъ, что эта проба не можетъ служить для измѣренія относительной стойкости различныхъ взрывчатыхъ веществъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ ея показанія могутъ затемняться отъ различныхъ причинъ, имѣющихъ мало общаго съ истинной стойкостью. К. говоритъ, что, занимаясь этимъ вопросомъ, онъ между прочимъ съ успѣхомъ примѣнялъ пробу на стойкость, заключающуюся въ томъ, что испытуемое взрывчатое вещество въ потребной степени измельченія помѣщается въ U—образную трубочку и нагрѣвается въ теченіе 30 минутъ на водяной банѣ при опредѣленной температурѣ, при чемъ все время чрезъ приборъ пропускается сухой воздухъ, который затѣмъ проходитъ чрезъ поглотительные аппараты, содержащіе метафенилендіаминъ, оказавшійся удобнѣе іоднаго крахмала и дифениламина; степень окрашиванія опредѣляется такъ же, какъ при пробѣ

[1]) Paul, Chem. Ztg. 25, 798.
[2]) Cullen. J. Soc. Chem. Ind. 20, 8.

Несслера, и производится сравненіе съ нормальнымъ взрывчатымъ веществомъ, или же устанавливается отношеніе этой пробы къ пробѣ нагрѣваніемъ.

Вопросъ о приготовленіи и испытаніи прочной, внѣ всякаго сомнѣнія, нитроклѣтчатки имѣетъ большое значеніе, хотя бы уже потому, что изъ нитроклѣтчатки приготовляется большая часть употребляемаго въ настоящее время пороха, а между тѣмъ и до настоящаго времени случаются взрывы въ магазинахъ, причины которыхъ не выяснены съ достаточной достовѣрностью (напр., страшный взрывъ 5 марта 1899 г. въ Тулонѣ). Долголѣтній опытъ говоритъ за то, что можно приготовить настолько прочную нитроклѣтчатку, чтобы она годами сохранялась безъ сколько-нибудь замѣтнаго разложенія; однако исторія пироксилиноваго дѣла показываетъ, что даже при примѣненіи многократно усовершенствовавшихся новѣйшихъ методовъ для приготовленія нитроклѣтчатки, нельзя быть вполнѣ увѣреннымъ въ томъ, что желаемая цѣль вполнѣ достигнута, и еще съ меньшей достовѣрностью можно судить о степени прочности готоваго продукта. Высказавъ эти соображенія, Вилль [1]) въ своихъ изслѣдованіяхъ о прочности нитроклѣтчатокъ обозрѣваетъ примѣняющіеся въ настоящее время методы испытанія прочности, состоящіе въ томъ, что испытуемое взрывчатое вещество нагрѣваютъ при температурѣ, лежащей значительно выше нормальной, и отмѣчаютъ явленія, которыя вызываются выдѣляющимися окислами азота у различнаго рода реактивныхъ бумажекъ или представляются невооруженному глазу; онъ приходитъ къ заключенію, что всѣ эти пробы зависятъ отъ индивидуальности наблюдателя, затемняются различными примѣсями и, будучи чисто качественными, не даютъ понятія о содержащемся въ нитроклѣтчаткѣ количествѣ нестойкихъ веществъ, а потому и не позволяютъ судить, насколько нитроклѣтчатка улучшилась при извѣстномъ процессѣ очищенія; къ неудобствамъ ихъ также относится сомнѣніе въ томъ, насколько произведенныя при 65°—135° испытанія можно отнести къ постоянству нитроклѣтчатки при храненіи въ обыкновенныхъ температурныхъ условіяхъ, такъ какъ полнаго параллелизма въ этомъ случаѣ не оказывается (и напр. Гутманъ полагаетъ, что отношеніе между температурой и временемъ до появленія признаковъ разложенія при пробѣ нагрѣваніемъ для всѣхъ взрывчатыхъ веществъ можетъ быть выражено въ формѣ геометрической прогрессіи). Въ сущности и до настоящаго времени наиболѣе надежный путь есть столь продолжительное испытаніе прочности, какъ храненіе нитроклѣтчатки при соотвѣтствующихъ температурахъ и простое наблюденіе, происходитъ ли въ ней разложеніе или какое-либо важное измѣненіе. Всѣ эти обстоятельства дѣлали желательнымъ установленіе новаго метода испытанія прочности нитроклѣтчатокъ, результаты котораго стояли бы въ численномъ соотношеніи съ жизнью нитроклѣтчатки отъ хлопка и смѣси кислотъ до готоваго продукта и, будучи получены при различныхъ температурахъ испытанія, могли быть связаны между собою твердо установленнымъ, выраженнымъ въ числахъ отношеніемъ. При разработкѣ метода В. остановился на измѣреніи количества азота, отщепляемаго при разложеніи нитроклѣтчатки, при чемъ разлагающимъ агентомъ служила соотвѣтственно подобранная температура. Испытаніе производилось такимъ образомъ, что навѣска сухой нитроклѣтчатки нагрѣвалась при опредѣленной температурѣ, при которой

---

[1]) Will, Mitth. aus d. Centralstelle f. wiss.—techn. Unters., Neu-Babelsberg bei Berlin. Heft 2; Z. ang. Chem. 14, 743 & 774.

разложеніе идетъ достаточно медленно (обыкновенно при 135°), въ токѣ сухой чистой углекислоты, которой предварительно вытѣснялся воздухъ изъ прибора; уносимые углекислотой летучіе азотистые продукты расщепленія пропускались надъ накаленной мѣдью, которою и возстановлялись до азота; смѣсь газовъ собиралась надъ щелочью, поглощавшею углекислоту, въ градуированной трубкѣ, и чрезъ опредѣленные промежутки времени отсчитывался объемъ азота; результаты испытанія изображались графически на прямоугольной системѣ координатъ, при чемъ на одной изъ осей откладывалось время нагрѣванія въ минутахъ, а на другой—количество отщепленнаго азота въ миллиграммахъ; получаемыя при соединеніи отдѣльныхъ точекъ линіи давали понятіе о количественномъ ходѣ разложенія во времени. Для сравнимости результатовъ всѣ образчики нитроклѣтчатокъ, послужившихъ матеріаломъ для изслѣдованія, готовились по возможности изъ однороднаго хлопка (вліяніе степени его очистки на стойкость получаемыхъ нитропродуктовъ составитъ предметъ особой работы); отношеніе сѣрной кислоты къ азотной въ одномъ рядѣ опытовъ было 3 : 1, а въ другомъ 1 : 1; содержаніе воды въ смѣси кислотъ измѣнялось отъ 4 до 19%; нитрація велась при 15—20° въ теченіе часа, въ центрофугѣ; по отжатіи кислотъ продукты нитраціи хорошо промывались холодной водой и измельчались до длины волокна въ 2 миллиметра; нѣкоторые образчики очищались далѣе кипяченіемъ съ водой въ присутствіи углекислаго кальція, который затѣмъ вполнѣ отмывался; окончательные продукты характеризовались содержаніемъ азота, растворимостью въ спирто-эфирномъ растворителѣ и т. д. При опредѣленіяхъ, произведенныхъ при 135°, оказалось:

1) При прочихъ равныхъ условіяхъ и одинаковомъ отношеніи сѣрной и азотной кислотъ скорость отщепленія азота падаетъ съ увеличеніемъ содержанія воды въ кислотной смѣси.

2) При прочихъ равныхъ условіяхъ и одинаковомъ содержаніи воды въ кислотной смѣси скорость отщепленія азота зависитъ отъ отношенія сѣрной кислоты къ азотной, и именно въ томъ смыслѣ, что увеличеніе количества сѣрной кислоты ускоряетъ отщепленіе азота. Уже эти наблюденія (1 и 2), сдѣланныя при мало очищенныхъ (промываніемъ только холодной водой) нитроклѣтчаткахъ, показываютъ, что скорости, съ которыми приготовленныя на различныхъ смѣсяхъ кислотъ нитроклѣтчатки отщепляютъ азотъ при нагрѣваніи до одной и той же высокой температуры, характерно различны и даже болѣе различны, чѣмъ можно было бы ожидать по другимъ свойствамъ, въ особенности по содержанію азота. Но кромѣ состава кислотъ на отношеніе продукта нитраціи къ высокимъ температурамъ могутъ вліять также и образующіеся при нитраціи въ различномъ количествѣ и различнаго рода побочные продукты, температуры разложенія которыхъ могутъ быть иными, чѣмъ у самой нитроклѣтчатки. Они вѣроятно нерастворимы какъ въ холодной, такъ и въ горячей водѣ, но могутъ быть сдѣланы растворимыми продолжительнымъ разлагающимъ дѣйствіемъ достаточно высокой температуры (напр. кипяченіемъ съ водой). Дѣйствительно:

3) Съ увеличеніемъ времени кипяченія съ водой (и углекислымъ кальціемъ, для связыванія освобождающейся кислоты) скорость отщепленія азота при 135° падаетъ; при этомъ наблюдается замѣчательная правильность:

4) Всѣ прокипяченныя съ водой нитроклѣтчатки стремятся—въ отношеніи скорости, съ которою они

отщепляютъ азотъ—къ нѣкоторому предѣльному состоянію, въ которомъ дальнѣйшее кипяченіе не вызываетъ замѣтнаго уменьшенія скорости отщепленія азота. Это предѣльное состояніе достигается тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше содержаніе воды въ смѣси кислотъ и чѣмъ менѣе сѣрная кислота превышаегъ по количеству азотную. Графически предѣльное состояніе характеризуется тѣмъ, что представляющія его діаграммы, въ предѣлахъ ошибокъ опыта, выражаются почти прямыми линіями, въ то время какъ при кипяченныхъ меньшее время нитроклѣтчаткахъ—изогнутыми, а отчасти измѣняющимися скачками линіями, что и показываетъ существованіе въ веществѣ неодинаково разлагающихся составныхъ частей.

5) Степень стойкости нитроклѣтчатки, насколько она выражается скоростью отщепленія азота при 135°, не зависитъ отъ того, была ли нитроклѣтчатка измельчена или нѣтъ. Этотъ фактъ не согласуется съ общераспространеннымъ воззрѣніемъ, что нельзя сдѣлать прочнымъ неизмельченный нитрованный хлопокъ.

Было также испытано отношеніе къ пробѣ различныхъ употребительныхъ примѣсей. Изъ накопленнаго объемистаго матеріала упоминается лишь, что прибавка незначительныхъ количествъ сулемы или ртути не оказываетъ вліянія на пробу.—При сравненіи результатовъ, получаемыхъ при этомъ методѣ испытанія, со свойствами готовой нитроклѣтчатки, какъ-то содержаніемъ азота, растворимостью въ смѣси спирта и эфира, а также въ одномъ спиртѣ, вязкостью, — оказалось, что установить опредѣленныхъ отношеній нельзя. При сравненіи своей пробы съ прежними качественными пробами В. нашелъ, что съ пробой іодокрахмальной (іодоцинковый крахмалъ) бумажкой нѣтъ настоящаго параллелизма; лучше согласуется съ ней проба на вспышку (при постепенномъ повышеніи температуры); аналогичные результаты даетъ, въ общемъ, проба при 135° до появленія бурыхъ паровъ. Свою пробу В. считаетъ слишкомъ сложной для заводскихъ надобностей и пока рекомендуетъ примѣнять для текущихъ потребностей фабрикаціи болѣе простые обычные методы, ею же пользоваться лишь въ сомнительныхъ случаяхъ; впрочемъ онъ надѣется значительно упростить пробу,—и даже ведутся опыты въ этомъ направленіи.—Опыты, поставленые съ цѣлью установленія, насколько результаты опредѣленія прочности по новой пробѣ при различныхъ температурахъ испытанія стоятъ по отношенію другъ къ другу въ постоянномъ численномъ отнешеніи, и можно ли отъ содержанія нитроклѣтчатки при 135° или другихъ высокихъ температурахъ перейти къ ея содержанію при обыкновенной или приближающихся къ ней температурахъ,—показали, что нитроклѣтчатка, которой отвѣчаетъ при 135° неравномѣрный, идущій скачками ходъ разложенія (промытая лишь холодной водой), сохраняетъ это характерное свойство и для болѣе низкихъ температуръ. Изъ результатовъ опытовъ далѣе видно, что количество отщепляемаго въ единицу времени азота уменьшается по мѣрѣ пониженія температуры испытанія; при температурахъ около 60° постепенно начинаетъ исчезать неравномѣрный ходъ разложенія, что и понятно изъ условій опыта; однако, если (увеличивъ навѣску нитроклѣтчатки) позаботиться о томъ, чтобы при принятыхъ единицахъ могло выдѣляться достаточное количество азота, то и при температурѣ 60°, даже при 50° и 40° можно замѣтить для недостаточно очищенной нитроклѣтчатки характерныя измѣненія скорости разложенія. Съ другой стороны изъ на-

ходящейся въ предѣльномъ состояніи нитроклѣтчатки ходъ разложенія при всѣхъ обстоятельствахъ остается болѣе постояннымъ.—Въ заключеніе, задавая себѣ вопросъ: «чѣмъ отличается стойкая нитроклѣтчатка?» В. отвѣчаетъ, что стойкой можетъ быть названа нитроклѣтчатка, когда она находится въ такомъ состояніи, въ которомъ при разложеніи подъ вліяніемъ высокой температуры она отщепляетъ въ равныя времена равныя количества азота. Такая нитроклѣтчатка не имѣетъ склонности къ болѣе или менѣе внезапно усиливающемуся разложенію, когда, напр., оно производится нагрѣваніемъ, и можетъ считаться безопасной. Очевидно, для испытанія нитроклѣтчатки по этому способу можно пользоваться лишь такими температурами, при которыхъ возможно еще прослѣдить ходъ отщепленія во времени. Въ интересахъ безопасности В. считаетъ нужнымъ установить, чтобы всякаго рода нитроклѣтчатки, а, главнымъ образомъ, идущія на дѣло пороха, доводились до той степени чистоты, которая имъ обозначена какъ предѣльное состояніе.

Люкомъ и Кроссомъ [1]) привиллегированъ способъ переведенія нитроклѣтчатки въ болѣе или менѣе безструктурное состояніе, а также повышенія прочности нитроклѣтчатки, основанный на отношеніи нитроклѣтчатки къ разведенному водой ацетону [2]).

При испытаніи отношенія воднаго (20%) раствора муравьинаго алдегида къ пироксилину Ванино [3]) наблюдалъ не разложеніе пироксилина, какъ ожидалъ, но значительное уменьшеніе чувствительности послѣдняго къ удару. Если осѣвшій на пироксилинъ паралдегидъ удалить кипяченіемъ съ водой или механически, то прежняя чувствительность возстановляется. Съ азотной кислотой формалдегидъ вступаетъ въ сильную реакцію:

$$4\,HNO_3 + 3\,H.COH = 4\,NO + 5H_2O + 3\,CO_2$$

При приготовленіи гремучихъ составовъ для капсюлей Циглеръ [4]) рекомендуетъ прибавленіе углекислыхъ солей щелочныхъ земель для предотвращенія разложенія гремучей ртути другими составными частями смѣси. При замѣнѣ хлорноватокаліевой соли азотнобаріевою солью (съ углекислымъ баріемъ) получаются составы, менѣе способные вызывать образованіе ржавчины въ стволѣ оружія. Сверхъ того, стойкость такихъ составовъ больше, чѣмъ обычно примѣняемыхъ смѣсей, какъ въ присутствіи влажности, такъ и при 40°—50°; взрывы, случающіеся при изготовленіи составовъ, не такъ сильны, какъ при смѣсяхъ съ хлорноватокаліевой солью.

По наблюденіямъ и опытамъ Кобера [5]) вліяніе примѣси перхлората къ пороху оказывается совсѣмъ не такимъ пагубнымъ, какъ общепринято.

Во время пожара въ отдѣленіи для приготовленія пикриновой кислоты на химическомъ заводѣ въ Грисгеймѣ на Майнѣ, 25-го апрѣля 1901 г., произошелъ сильный взрывъ пикриновой кислоты [6]), съ большимъ числомъ

---

[1]) Luck & Cross, DRP. N° 117349; Chem. Centr. *1901*. I, 288. DRP. N° 120562; Chem. Ztg. 25, 425.
[2]) Cp. Luck & Cross, I. Soc. Chem. Ind. 19, 642; Ж. Р. Х. О. 33, (2), 24.
[3]) Vanino, Berl. Ber. 34, 1128.
[4]) Ziegler, Eng. Pat. N° 14583; J. Soc. Chem. Ind. 20, 933.
[5]) Kober. Chem. Ztg. 25, 1084.
[6]) Chem. Ztg. 25, 372; Z. ang. Chem. 14, 461.

жертвъ и значительнымъ разрушительнымъ дѣйствіемъ. Обыкновенно принимаютъ, что влажная пикриновая кислота не взрываетъ, а лишь горитъ; Грисгеймская катастрофа показываетъ, что, повидимому, не всегда бываетъ такъ.

Ниффенъ [1]) описываетъ взрывъ пороха въ Индіанъ-Хэдъ (Indian Head) въ Мэрилэндѣ. Взорвало отъ неизвѣстной причины магазинъ, содержащій 45000 ф. пороха разныхъ сортовъ; изъ нихъ было 30000 ф. бездымнаго пороха, главнымъ образомъ, современнаго типа—изъ одной нитроклѣтчатки, 10000 ф., стараго чернаго пороха и 5000 ф. бураго шоколаднаго пороха. Въ данномъ случаѣ рѣзко сказался характеръ горѣнія этихъ пороховъ: при взрывѣ бо́льшая часть бездымнаго пороха лишь слегка обгорѣла и была разбросана въ стороны, значительная часть шоколаднаго пороха была также разбросана, но всѣ 10000 ф. чернаго пороха исчезли безъ слѣда.

---

[1]) Kniffen, J. Soc. Chem. Ind. 20, 102.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

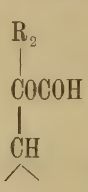
Протоколъ 101-го засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, происходившаго 16-го мая 1902 г.

Предсѣдательствуетъ *Вл. В. Марковниковъ*—предсѣдатель Отдѣленія; присутствуютъ 12 членовъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

Вл. В. Марковниковъ—О нѣкоторыхъ производныхъ гептанафтилена. Исходя изъ гептанафтилена, получены хлоргидринъ, кипящій при 116° при H=40 мм. Подъ обыкновеннымъ давленіемъ кипитъ при 205° — 209° съ разложеніемъ; $d_0^0 = 1{,}1234$, $d_0^{20} = 1{,}0498$. Окись гептанафтилена кипитъ при 146°, $d_0^0 = 0{,}954$, $d_0^{20} = 0{,}9347$. Гликолъ полученъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ: кристаллическомъ и жидкомъ и новое видоизмѣненіе алкоголя съ вращеніемъ $[\alpha]_D$—45. Благодаря любезности Л. А. Чугаева, въ его лабораторіи и по его способу изъ ксантогеноваго эфира полученъ нафтиленъ. Его $[\alpha]_D = +118°54'$. Это, повидимому, самый однородный, судя по вращенію, гептанафтиленъ изъ всѣхъ нынѣ извѣстныхъ.

Вл. В. Марковниковъ—О дѣйствіи щавелевой кислоты на нѣкоторыя органическія вещества. Въ послѣднее время щавелевой кислотой стали пользоваться различные химики съ цѣлью отнятія элементовъ воды отъ веществъ, содержащихъ гидроксилъ, для полученія непредѣльныхъ соединеній. Однако, никто при этомъ не касался вопроса, въ какихъ фазахъ протекаетъ реакція; меня она интересовала съ точки зрѣнія теоріи взаимнаго вліянія атомовъ и я имѣлъ въ виду изслѣдовать механизмъ превращенія алкоголей въ непредѣльные углеводороды и образующіеся при этомъ промежуточные и побочные продукты. Съ этою цѣлью было поставлено нѣсколько опытовъ съ метилциклогексаноломъ. Но въ виду сообщенія въ послѣднемъ засѣданіи И. А. Цѣликова, изучающаго тотъ же вопросъ, я прекращаю работу въ этомъ направленіи. Прибавлю только, что въ общемъ теченіи эта реакція должна напоминать полученіе аллильнаго

алкоголя съ помощью щавелевой кислоты изъ глицерина, а также и другія аналогичныя превращенія многоатомныхъ спиртовъ. При этомъ должна получиться муравейная кислота, объ образованіи которой никто изъ химиковъ, работавшихъ въ послѣднее время со щавелевой кислотой, не упоминаетъ. Между тѣмъ по представленію, которое я себѣ составилъ о ходѣ этихъ реакцій, она должна играть существенную роль. Съ непредѣльными частицами составленная мною себѣ схема оправдалась на пулегонѣ и я сообщу здѣсь кратко полученные результаты. Реакція, по моему мнѣнію, идетъ по слѣдующимъ ступенямъ. Сначала образуется на счетъ щавелевой кислоты муравейная кислота, которая присоединяется затѣмъ къ пулегону образуя



Подъ вліяніемъ R_2 и группы $CH<$ промежуточный углеродъ получаетъ такую сильную наклонность къ соединенію съ отрицательными группами, что присоединяется новая частица муравейной кислоты уже съ разрывомъ углеродной связи. Получается метилциклогексанонъ и $R_2C<^{OCOH}_{OCOH}$. Послѣднее соединеніе при условіяхъ реакціи не можетъ быть постояннымъ и распадается на ацетонъ и муравейный ангидридъ, который распадается на воду и CO. По этой схемѣ въ продуктахъ реакціи должны находиться муравейная кислота и угольная, какъ продукты распаденія щавелевой кислоты, затѣмъ ацетонъ, метилгексанонъ и окись углерода. Опытъ показалъ, что дѣйствительно всѣ эти продукты получаются при кипяченіи пулегона со щавелевой кислотой. Образуется въ значительномъ количествѣ также продуктъ уплотненія метилгексанона подъ вліяніемъ кислотъ, а можетъ быть также и продуктъ уплотненія самого пулегона, если реакція не доводится до конца. Реакція распаденія пулегона подъ вліяніемъ сѣрной кислоты и воды, которая не была еще объяснена, протекаетъ по тѣмъ же схемамъ: т. е. въ первомъ случаѣ образованіе циклическаго кетона и непрочнаго промежуточнаго продукта $R_2C(OSO_2OH)_2$

$$R_2C<^{OSO_2OH}_{OSO_2OH} + 2H_2O = 2SO_4H_2 + R_2C(OH)_2;\ R_2C(OH)_2 + R_2CO + H_2O$$

Можетъ быть щавелевая кислота прямо присоединяется къ пулегону расщепляя его съ образованіемъ $R_2C<\begin{matrix}OCO\\ |\\ OCO\end{matrix}$, распадающагося на ацетонъ, CO_2 и CO. Съ точки зрѣнія взаимнаго вліянія обѣ схемы имѣютъ одинаковое значеніе, поэтому вопросъ этотъ ближе изслѣдованъ.

Вл. В. Марковниковъ—Примѣненіе теоріи взаимнаго вліянія атомовъ къ объясненію свойствъ такъ называемаго трифенилметила. Всѣ свойства этого, открытаго Гомбергомъ, соединенія представляютъ чрезвычайно интересный случай для приложенія теоріи вліянія, а также и съ точки зрѣнія «остаточнаго

сродства». Оставляя изложеніе представленій о послѣднемъ до другого раза, Вл. В. Марковниковъ обращаетъ вниманіе лишь на слѣдующее. Въ трифенилметанѣ послѣдняя единица сродство углерода, связаннаго съ тремя фенилами, настолько измѣнилась подъ вліяніемъ ультрауглеродныхъ фениловъ, что получила сильную наклонность вступать во взаимодѣйствіе преимущественно съ другими элементами. Это видно изъ свойствъ $(C_6H_5)_3CH$, легко мѣняющаго H на Cl и OH. Возможно, что способенъ существовать $(C_6H_5)_3C.CH_3$. Поэтому нѣтъ основанія принимать существованіе свободнаго $(C_6H_5)_3C'$. Всѣ химическія свойства $(C_6H_5)_3\ C—C(C_6H_5)_3$ легко объясняются тѣмъ, что четвертая единица сродства C требуетъ для удовлетворенія своей химической жадности другого сродства, чѣмъ то, которое ей можетъ представить C, связанный съ тремя C_6H_5. Поэтому связь между углеродами въ $R_3C—CR_3$ будетъ легко разрываться, чтобы образовать производныя радикала $(C_6H_5)_3C$, способныя къ существованію. Можно ожидать здѣсь различныхъ синтезовъ, лишь бы четвертая единица C удовлетворялась подходящимъ сродствомъ.

А. С. Соломоновъ—Объ упругости и составѣ пара растворовъ солей въ водномъ спиртѣ.

Н. Я. Демьяновъ отъ имени *Лушникова* и своего. Объ углеводородѣ C_5H_8 и спиртѣ $C_5H_{10}O$ изъ триметилениламина (случай изомеризаціи тетраметиленовыхъ производныхъ въ пентаметиленовыя).

Н. Я. Демьяновъ: *a*) О дѣйствіи бромистаго водорода на нитроизобутилгликолъ и *b*) замѣтка объ отношеніи $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2J$ къ ѣдкому кали.

И. В. Егоровъ—О дѣйствіи азотноватой окиси на нѣкоторыя непредѣльныя кислоты. При дѣйствіи азотноватой окиси въ петролейномъ эфирѣ на кротоновую кислоту получена кристаллическая α-нитро-β-оксимасляная кислота съ т. пл. 119°—121°. Найдено C—32,47%, H—4,51%, N—9,59%. По теоріи C—32,2%, H—4,7, N—9,4%. Молекулярный вѣсъ по пониженію температуры замерзанія въ уксусной кислотѣ найденъ = 154 и 151. (вмѣсто 149). При дѣйствіи азотноватой окиси на фумаровоэтильный эфиръ получается, повидимому, соединеніе такого состава: $C_8H_{12}O_8N_2$. Темп. пл. 107°—108°. N найдено 10,39 и 10,43 (вмѣсто 10,6). Вопреки утвержденію Шмидта (Berl. Ber. 33, 3241) азотноватая окись присоединяется къ фумаровой кислотѣ при долгомъ соприкосновеніи. При дѣйствіи азотноватой окиси на олеиновую кислоту получается кристаллическій продуктъ присоединенія $C_{18}H_{34}N_2O_6$ съ т. пл. 79°—82°.

С. Н. Наумовъ отъ имени *Н. Д. Зелинскаго* и *М. С. Рождественскаго*. О циклическихъ кето-спиртахъ. Изучая продукты превращенія бромида метил(1) циклогексанона(3), намъ удалось перейти къ циклическому кетоспирту, въ которомъ какъ кетонная, такъ и спиртовая функціи находятся въ ядрѣ. Полученіе бромида метил(1)циклогексанона(3) соединено съ значительными трудностями; выходы на бромидъ не особенно хороши, такъ какъ при обромленіи этого кетона образуются продукты конденсаціи подъ вліяніемъ, надо думать, HBr. Выдѣлено два бромкетона съ т. кип. 102°—203° (H = 13 мм.)—жидкій и съ т. кип. 106°—107° (H = 13 мм.) кристаллическій. Послѣдній, перекристаллизованный изъ CS_2, плавился при 83°—85°, имѣя составъ $C_7H_{11}OBr$.

Бромидъ оптически дѣятеленъ: $[\alpha]_D$ въ толуольномъ растворѣ $= -47,^\circ 9$. Бромидъ метилциклогексанона легко растворяется при обыкновенной температурѣ въ концентрированномъ водномъ растворѣ ѣдкаго кали, замѣщая бромъ на водный остатокъ. Реакціей ѣдкой щелочи на названный бромидъ мы разсчитывали перейти къ бициклическому кетону, но вмѣсто него констатировали образованіе кетоспирта, строеніе коего можетъ быть выражено:

```
              CH3                          CH3
               |                            |
               CH                           CH
             /    \                       /    \
I     CH2          CHOH      II     CH2          CH2
        |           |                 |           |
        |           |                 |           |
      CH2          CO               CH2          CO
          \      /                      \      /
            CH2                          CH.OH
```

Полученный нами метил(1)циклогексанолон(3) представляетъ жидкость съ характернымъ запахомъ, перегоняющуюся при 85°—86° (H=12 мм.). Растворъ $AgNO_3$ и фелингова жидкость быстро возстановляются этимъ кетоспиртомъ, который можно разсматривать, какъ циклическую кетобіозу. Въ одной изъ послѣднихъ тетрадей „Berichte" Гаррисъ описываетъ циклическую кетотріозу, полученную имъ окисленіемъ $KMnO_4$ метилциклогексенона. При долгомъ стояніи метилциклогексанолонъ коденсируетъ по типу алдольнаго уплотненія. Уд. в. кетоспирта $d^{19}_{20} = 1,0399$, $n_{19} = 1,4657$, откуда $MR = 34,10$. Теорія для $C_7H_{12}O_2 = 33,93$. Полученная нами циклическая кетобіоза оптически дѣятельна $[\alpha]_D = 21,6^\circ$ и даетъ вообще рядъ реакцій, характерныхъ для настоящихъ глюкозъ. Обромленіемъ другихъ циклическихъ кетоновъ мы разсчитываемъ перейти къ цѣлому ряду циклическихъ кетоспиртовъ и ихъ производныхъ.

Л. А. Чугаевъ—Объ 1,10 дикетонахъ.

Вл. В. Марковниковъ—Замѣтка о пинаконѣ изъ метилгексаметиленкетона. Пинаконъ кристаллизуется изъ горячаго бензина въ тонкихъ иглахъ, изъ бензола въ крупныхъ таблицахъ, представляющихъ гидратъ, плавящійся при при 70°—72°. При нѣкоторыхъ условіяхъ пинаконъ перегоняется безъ разложенія около 314°, при другихъ же онъ распадается на воду и непредѣльный углеводородъ съ т. к. 271°. Безводный пинаконъ плавится около 100°, имѣетъ слабый запахъ, не испаряется на воздухѣ; гидратъ же очень летучъ. Не изомеризуется при 200° и редуцируется іодистоводородной кислотой.

Секретарь *Н. Курсановъ.*

Неорганическая химія.

Извлеченія изъ журналовъ за 1901 годъ.

(Обработано В. Куриловымъ).

1. Простыя тѣла.

Въ отчетѣ объ успѣхахъ неорганической химіи въ 1900 году мною было указано, что комиссія при Берлинскомъ обществѣ по установленію однообразной единицы для атомныхъ вѣсовъ разослала въ концѣ 1899 г. циркуляръ, въ которомъ предлагалось обсудить слѣдующіе три вопроса: 1) о сохраненіи на будущее время основной единицы O=16; 2) о числѣ десятичныхъ знаковъ при величинахъ атомныхъ вѣсовъ для вычисленія данныхъ анализа и 3) объ учрежденіи особой комиссіи для ежегодной переработки таблицъ атомныхъ вѣсовъ согласно новымъ изслѣдованіямъ. Въ третьемъ своемъ отчетѣ отъ 4 декабря 1901 г. комиссія сообщаетъ отзывы научныхъ обществъ и отдѣльныхъ преподавателей на поставленные вопросы (Berl. Ber. 34, 4353). По первому пункту объ установленіи единицы атомныхъ вѣсовъ высказалось 106 отдѣльныхъ преподавателей и 1 общество за H=1, за O=16 высказались 78 голосовъ и 4 общества. По странамъ результаты голосованія представляются нижеслѣдующей таблицей:

	Отд. голоса.		Общества.	
	H=1	O=16	H=1	O=16
Америка	2	5	—	—
Бельгія	1	1	—	—
Германія	92	38	—	2
Англія	1	8	—	—
Франція.	—	—	—	1
Голландія	—	4	—	—
Японія	—	2	—	—
Италія	—	1	—	—
Австрія.	6	12	—	—
Россія	—	—	—	1
Швеція.	—	1	—	—
Швейцарія. . . .	4	6	1	—

Изъ приведеннаго слѣдуетъ, что большинство (4 общества и 78 отд. голосовъ противъ 1 общества и 106 отд. голосовъ) несомнѣнно склоняется къ принятію основной единицы O=16. Комиссія находитъ для рѣшенія вопроса объ установленіи однообразной единицы единственно возможнымъ путь соглашенія.

Въ началѣ 1901 г. изданная комиссіей „дидактическая“ таблица атомныхъ вѣсовъ H=1, по указанію комиссіи, не нашла примѣненія и потому теперь на 1902 г. издана только одна таблица при O=16.

По второму вопросу — о числѣ десятичныхъ знаковъ — высказалось лишь четыре лица. По третьему вопросу большинство высказалось за учрежденіе болѣе тѣсной комиссіи изъ 3 — 5 членовъ для ревизіи таблицы атомныхъ вѣ-

совъ, при чемъ таковая ревизія должна производиться одинъ разъ въ пятилѣтіе, если только не произошло какихъ-либо весьма существенныхъ измѣненій.

Величина свободной энергіи опредѣляетъ направленіе химической реакціи. При реакціяхъ взаимнаго вытѣсненія металловъ въ растворахъ мѣрою свободной энергіи является относительная разность электрич. потенціаловъ. Въ нижеслѣдующей таблицѣ Вильсмора (N. T. M. Wilsmor, Z. phys. Chem. **35**, 291) приводятся потенціалы металловъ, отнесенные къ водородному электроду при атмосферномъ давленіи. Числа, заключенныя въ скобки, представляютъ не непосредственно наблюденныя, а вычисленныя величины изъ теплотъ образованія.

K	(+3,20)	Fe	+0,340	Hg	−0,750
Na	(+2,82)	Pl	+0,322	Ag	−0,771
Ba	(+2,82)	Co	+0,232	Pd	<−0,789
Sr	(+2,77)	Ni	+0,228	Pt	<−0,863
Ca	(+2,56)	Sn	<+0,192	Au	<−1,079
Mg	(+2,54)	Pb	+0,148	Fl	(−1,96)
Mg	+1,491?	H	±0,0	Cl	−1,417
Al	+1,276?	Cu	−0,329	Br	−0,993
Mn	+1,075	As	<−0,293	J	−0,520
Zn	+0,770	Bi	<−0,391	O	−1,119
Cd	+0,420	Sb	<(−0,466)		

Рамзай и Траверсъ опубликовали изученіе аргона и его спутниковъ (W. Ramsay a. Morris W. Travers, Proc. Royal Soc. London **67**, 329). При тщательномъ изученіи метаргонъ оказался нечистымъ аргономъ; изолированные авторами ксенонъ и криптонъ менѣе летучи, чѣмъ аргонъ. При температурѣ кипѣнія воздуха криптонъ обладаетъ довольно большой, а ксенонъ едва измѣримой упругостью пара. Неонъ и гелій отдѣляются отъ другихъ спутниковъ аргона охлажденіемъ жидкимъ водородомъ; опредѣленіе состава частицы благородныхъ газовъ по методѣ Кундта доказываетъ, что всѣ они — одноатомны. Физическія константы, опредѣленныя авторами, даются слѣдующей таблицей:

	Гелій.	Неонъ.	Аргонъ.	Криптонъ.	Ксенонъ.
Показат. преломл. воздуха = 1. . .	0,1238	1,2345	0,968	1,449	2,364
Плотность. Кислородъ = 16.	1,98	9,97	19,96	40,88	64
Темп. кипѣнія 760 мм. (абсолют.) .	—	—	86,9	121,33	163,9
Критич. темп. (абс.)	—	268	155,6	210,5	287,7
Критич. давл. въ метрахъ рт. столба	—	—	40,2	41,24	43,5
Плотность въ жидкомъ состояніи. .	—	—	1,212	2,155	3,52
Молекулярный объемъ	—	—	32,92	37,84	36,40

Положенiе благородныхъ газовъ въ перiодической системѣ опредѣляется авторами слѣдующимъ образомъ:

водородъ	гелiй	(= 4)	литiй	бериллiй
фторъ	неонъ	(= 19)	натрiй	магнiй
хлоръ	аргонъ	(= 40)	калiй	кальцiй
бромъ	криптонъ	(= 82)	рубидiй	стронцiй
iодъ	ксенонъ	(=128)	цезiй	барiй

Вопросомъ объ ожиженiи водорода занимался Траверсъ (M. W. Travers, Phil. Mag. [6], **1**, 411). Опыты показываютъ, что при температурѣ—80° и давленiи 200 атмосферъ водородъ обладаетъ свойствами идеальнаго газа; онъ не охлаждается при расширенiи, не производящемъ внѣшней работы. При температурѣ—200° газъ, не производя внѣшней работы, при расширенiи охлаждается и такимъ образомъ, если охлаждать водородъ воздухомъ, кипящимъ подъ давленiемъ 100 мм. при температурѣ—200°, то водородъ, выходя изъ крана подъ давленiемъ до 200 атмосферъ, еще болѣе охлаждается. Этимъ способомъ можно получать большiя количества жидкаго водорода. Жидкимъ водородомъ авторъ пользуется для фракцiонированной перегонки гелiя и неона.

Температура кипѣнiя жидкаго водорода опредѣлялась Дж. Дьюаромъ (J. Dewar, Amer. Journ. Scien. Sillim. [4], **11**, 291, Ann. d. chim. phys. [7], **23**, 417) при помощи газоваго термометра (водороднаго или гелiеваго). Температура кипѣнiя водорода лежитъ при—252°4 (кислорода — 182°5).

Удобный способъ полученiя азота для лекцiонныхъ опытовъ описываетъ Май (J. Mai, Berl. Ber. **34**, 3805). Если разлагать смѣсь 25 гр. азотно-аммонiевой соли съ 50 гр. глицерина при 160° — 170°, то выдѣляющiйся азотъ содержитъ лишь незначительную примѣсь углекислаго газа. Прибавленiе къ смѣси нѣсколькихъ капель концентрированной сѣрной кислоты обусловливаетъ болѣе равномѣрное разложенiе. Направленiе происходящей при этомъ химической реакцiи авторъ поясняетъ слѣдующей схемой:

$$C_3H_8O_3+2NH_4NO_3=C_3H_6O_4+2N_2+5H_2O$$

Выходъ азота при этой реакцiи достигаетъ теоретическаго; 10 гр. NH_4NO_3 дали 2885 куб. сант. азота, теорiя же по вышеприведенной схемѣ требуетъ 2775 куб. с.

Вопросъ о существованiи аммонiя разсматривается О. Руффомъ (O. Ruff. Berl. Ber. **34**, 2604). Авторъ подвергаетъ электролизу (110 вольт. и 0,4—0,7 ампера) при—70° смѣсь кристалловъ iодистаго калiя и жидкаго амміака; на отрицательномъ полюсѣ появляется образованiе голубого раствора металлич. калiя въ амміакѣ; однако голубое окрашиванiе быстро исчезаетъ и, вмѣстѣ съ тѣмъ, наблюдается выдѣленiе водорода; опытъ этотъ доказываетъ, что на отрицат. полюсѣ и при столь низкой температурѣ не выдѣляется аммонiй, а происходитъ выдѣленiе металлич. калiя; даже при температурѣ —85° и давленiи 60 атмосферъ, не удается выдѣлить свободнаго аммонiя—электролизъ сопровождается выдѣленiемъ водорода.

Попытки Муассана выдѣлить аммонiй разложенiемъ кальцiй- и литiй-аммонiя при температурѣ —80° при помощи хлористаго аммонiя (H. Moissan,

C. R., **133**, 715) или же при —70° дѣйствіемъ жидкаго сѣроводорода на металлоамміачныя соединенія (C. R., **133**, 771) дали также отрицательный результатъ.

А. Людвигъ указываетъ на образованіе алмаза (A. Ludwig. Chem. Ztg. **25**, 979) изъ аморфнаго угля при накаливаніи электрическимъ токомъ подъ сильнымъ давленіемъ. Желѣзная спираль, окруженная порошкомъ ретортнаго угля, нагрѣвалась электрическимъ токомъ въ атмосферѣ водорода подъ высокимъ давленіемъ (до 3100 атмосферъ) до краснаго каленія. Черезъ нѣсколько минутъ малая проводимость, обусловленная углемъ, увеличилась: уголь, по мнѣнію автора, пересталъ проводить токъ, электричество проходитъ теперь по желѣзной спирали. Точное изученіе показало, что отдѣльные кусочки угля представляютъ прозрачные блестящіе кристаллики алмаза. „Подъ сильнымъ давленіемъ, подъ вліяніемъ металлической электрической дуги, уголь плавится очень легко и образуются шарики (съ горошину) необыкновенной твердости и кристаллической структуры природнаго карбонадо“.

Извѣстно, что „свѣченіе“ желтаго фосфора обусловливается нѣкоторой опредѣленной упругостью кислорода, въ атмосферѣ котораго происходитъ свѣченіе (Ostwald. Grundlin. anorg. Ch. *1900* г., 360—361). Если допустить, что „свѣченіе“ находится въ связи съ температурой вспышки желтаго фосфора, то слѣдуетъ ожидать, что эта температура будетъ зависѣть отъ парціальнаго давленія кислорода. Опыты Эйдмана, опредѣлявшаго температуру вспышки желтаго фосфора (F. H. Eydmann, jr. Rec. trav. chim. Pays-Bas. **19**, 401) показываетъ, что температура вспышки лежитъ при +45° независимо отъ того, происходитъ ли вспышка въ чистомъ кислородѣ, воздухѣ, а равно и въ смѣси воздуха съ углекислымъ газомъ, также и въ присутствіи влажности.

Крафтъ и Нейманъ изучали взаимное вытѣсненіе элементовъ группы фосфора (F. Krafft u. R. Neumann. Berl. Ber., **34**, 565). При реакціи элементовъ группы фосфора на полуторные ихъ окислы наблюдается слѣдующая законность: фосфоръ вытѣсняется мышьякомъ, который, въ свою очередь, вытѣсняется сурьмою. Для сѣрнистыхъ соединеній этой группы наблюдается тоже самое отношеніе, при чемъ вытѣсненіе фосфора мышьякомъ и мышьяка сурьмою идетъ еще легче. Совершенно обратное отношеніе наблюдалось для органическихъ производныхъ этихъ элементовъ: такъ, изъ $(C_6H_5)_3As$ мышьякъ вытѣсняется фосфоромъ и изъ соединенія сурьмы—эта послѣдняя вытѣсняется мышьякомъ.

О величинѣ молекулы и плотности пара сѣры имѣются изслѣдованія Блейера и Кона (O. Bleier u. E. Kohn, Monatsh. Chem. **21**, 575) съ одной стороны и Бильтца (H. Biltz. Berl. Ber. **34**, 2490) съ другой.

Блейеръ и Конъ опредѣляли плотность пара сѣры при возможно низкихъ температурахъ. Пять рядовъ опытовъ для температуръ 192°, 214°, 236°, 262° и 310° показали, что плотность пара, хотя во всѣхъ случаяхъ увеличивается съ увеличеніемъ давленія, тѣмъ не менѣе увеличеніе происходитъ такимъ образомъ, что, по кривой измѣненія плотности пара съ давленіемъ, можно заключить о нахожденіи въ парахъ частицы S_8—изъ восьми атомовъ и, такимъ образомъ, недиссоціированная частица сѣры, какъ въ состояніи пара, такъ и въ растворахъ, состоитъ изъ одинаковаго числа атомовъ.

Изслѣдованіе Бильтца касается вопроса о послѣдовательной диссоціаціи частицы сѣры, который рѣшался, въ послѣднее время, въ смыслѣ двухъ превращеній $S_8 = S_6 + S_2$ и $S_6 + S_2 = 4S_2$. Нанося на оси абсциссъ упругости паровъ, а на оси ординатъ плотности пара, при температурѣ кипѣнія сѣры полученъ слѣдующій побѣгъ кривой. Между упругостями 150—500 мм. ртутнаго столба кривая представляетъ прямую, почти горизонтально лежащую линію, при чемъ величина плотности нѣсколько больше вычисленной для $S_{7,75}$.; съ увеличеніемъ давленія плотность весьма медленно возрастаетъ; побѣгъ кривой дѣлаетъ весьма вѣроятнымъ положеніе, что частица сѣры состоитъ изъ 8 атомовъ, при температурѣ кипѣнія сѣры при обыкновенномъ давленіи. Между упругостями 20—120 мм. кривая описываетъ сильное закругленіе, каковое и установлено весьма многими опытами; теченіе кривой таково, что можно сдѣлать заключеніе о постепенной диссоціаціи частицы изъ восьми атомовъ на частицы изъ двухъ атомовъ безъ промежуточной стадіи: не обнаруживается существованіе ни комплексовъ S_6, S_5, S_4 ни S_3. Такимъ образомъ, при низкихъ температурахъ въ парахъ частица сѣры состоитъ изъ 8 атомовъ, при повышеніи температуры выше 850° пары сѣры состоятъ изъ смѣси молекулъ только двухъ типовъ S_8 и S_2.

Изученію теллура со стороны опредѣленія его атомнаго вѣса посвящены работы Штейнера (O. Steiner, Berl. Ber. **34**, 370) и Пеллини (Pellini, Ib. **34**, 3807). Штейнеръ придаетъ атомному вѣсу теллура меньшую величину, чѣмъ атомному вѣсу іода (Te=126,4) и въ этомъ случаѣ показанія его, благопріятныя съ точки зрѣнія періодической системы элементовъ, стоятъ въ противорѣчіи съ данными другихъ авторовъ. Исходя изъ основной единицы O=16, для атомнаго вѣса теллура имѣются слѣдующія числа: **128,9** (Берцеліусъ 1818 г.); **128,5** (онъ-же, 1832 г.); **127** (фонъ-Гауэръ, 1858 г.); **128** (Уэлльсъ, 1879); **127,6** (Браунеръ, 1889 г.); **127,5** (Штауденмайеръ, 1895 г.); **127,9** (Чикашиге, 1896 г.); **127,9** (Метцнеръ, 1898).

Пеллини даетъ способъ опредѣленія атомнаго вѣса, исходя изъ чистаго теллура, приготовленнаго изъ органическихъ его соединеній, какими являются $(C_6H_5)_2Te$ и $(C_6H_5)_2TeBr_2$, которыя именно и служили для опредѣленія атомнаго вѣса при опытахъ Штейнера. Опредѣленіе атомнаго вѣса происходило двумя путями: окисленіемъ $Te + O_2 = TeO_2$ и возстановленіемъ $TeO_2 = Te + O_2$. Путемъ окисленія найдено Te=127,65, возстановленіе водородомъ приводитъ къ атомному вѣсу Te=127,6.

Взаимное вытѣсненіе элементовъ группы сѣры изучалось Крафтомъ и Штейнеромъ (O. F. Krafft u. O. Steiner, Berl. Ber. **34**, 560). При нагрѣваніи почти до температуры кипѣнія вещества $C_6H_5SeC_6H_5$ съ эквивал. количествомъ сѣры, въ открытомъ сосудѣ, происходитъ образованіе вещества $C_6H_5S.C_6H_5$, при чемъ селенъ вытѣсняется; аналогичнымъ путемъ селеномъ вытѣсняется теллуръ изъ соединенія $(C_6H_5)_2Te$; изъ эфира $(C_6H_5)_2O$ кислородъ вытѣсняется сѣрой. Въ указанныхъ отношеніяхъ усматривается аналогія элементовъ группы сѣры съ элементами группы хлора: бромъ и іодъ вытѣсняются хлоромъ изъ галоидныхъ соединеній серебра, фтористое же серебро при дѣйствіи хлора переходитъ въ хлористое серебро. Въ кислородныхъ соединеніяхъ аналогія утрачивается: селенъ вытѣсняется сѣрой. Во взаимныхъ отношеніяхъ элементовъ группы сѣры и группы хлора отмѣчается, какъ характерная особенность, вытѣсняемость сѣры селеномъ и теллуромъ изъ ея галоидныхъ со-

единеній. Эта особенность стоитъ въ связи съ прочностью галоидныхъ соединеній: SCl_4—легко диссоціируетъ, $SeCl_4$ разлагается замѣтно лишь при 218°, $TeCl_4$—постоянное вещество при температурѣ 450°.

Изъ работъ „о радіоактивныхъ“ веществахъ остановимся здѣсь нѣсколько на изслѣдованіи Беккереля, изслѣдованіи Гофмана, Корна и Штрауса и данныхъ Гофмана и Штрауса.

Беккерель изучаетъ радіоактивность урана (H. Becquerel, C. R. **131**, 137). Изъ смѣси раствора хлористаго уранила и хлористаго барія сѣрная кислота осаждаетъ сѣрнобаріевую соль. Полученный осадокъ оказывается болѣе радіоактивнымъ, чѣмъ растворъ; при новомъ осажденіи, радіоактивность осадка еще болѣе увеличивается, а радіоактивность урановаго соединенія убываетъ. Такимъ образомъ, уранъ характеризуется собственной, ему присущей и малой активностью, наибольшая же активность принадлежитъ веществу, осаждаемому вмѣстѣ съ сѣрнобаріевой солью; для лучей, идущихъ отъ первоначальнаго урановаго препарата, алюминій является болѣе прозрачной средой, чѣмъ стекло; для продукта очищеннаго — наблюдается обратное отношеніе.

Гофманъ, Корнъ и Штраусъ изучали дѣйствіе катодныхъ лучей на радіоактивныя вещества (K. A. Hofmann, A. Korn, E. Strauss, Berl. Ber. **34**, 407). Нѣкоторыя вещества, какъ $PbSO_4$, $HgSO_4$ и др. флуоресцируютъ подъ вліяніемъ катодныхъ лучей, однако же въ темнотѣ не дѣйствуютъ на фотографическую пластинку; сѣрносвинцовая соль изъ урановой смолки, бреггерита, клевеита, самарскита и эвксенита, потерявшая способность дѣйствовать на фотографическую пластинку, вновь пріобрѣтаетъ это свойство, будучи подвергнута дѣйствію катодныхъ лучей. Изъ этихъ опытовъ авторы дѣлаютъ заключеніе, что свинецъ, полученный изъ указанныхъ минераловъ, содержитъ постороннее тѣло и далѣе—лучи, испускаемые этимъ веществомъ, генетически связаны съ катодными лучами и родственны лучамъ Рентгена.

Изученію указаннаго радіоактивнаго вещества посвящена работа Гофмана и Штрауса о радіоактивномъ свинцѣ (K. A. Hofmann u. A. F. Strauss, Berl. Ber. **34**, 3033). Активное вещество подобно свинцу осаждается сѣроводородомъ изъ кислыхъ растворовъ, даетъ нерастворимыя соли сѣрной, хромовой и угольной кислотъ. Для отдѣленія отъ свинца, растворъ свинцовой соли осаждается поваренной солью, при чемъ большая часть активнаго свинца остается въ растворѣ. Сѣрнокислая соль активнаго вещества своими лучами сильно дѣйствуетъ на фотографическую пластинку и слабо на электроскопъ; активность ея нельзя приписать примѣсямъ радія, полонія или актинія; согласно анализу сѣрнокислой соли новаго активнаго элемента, авторы придаютъ ему атомный вѣсъ 171,96.

Этимъ новымъ элементомъ однако еще не исчерпывается количество новыхъ простыхъ тѣлъ, обладающихъ радіоактивностью.

Ш. Баскервиль (Ch. Baskerville, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 761) выдѣлилъ, по его мнѣнію, новый элементъ каролиній. Изъ матеріаловъ, служащихъ для полученія торія, это вещество выдѣляется послѣ осажденія торія.

Кромѣ новыхъ радіоактивныхъ элементовъ, число простыхъ тѣлъ увеличивается еще на счетъ предполагаемаго раздѣленія лантана на два или болѣе простыхъ тѣла (B. Brauner u. F. Pavlicek, Proc. chem. Soc. **17**, 63), и

наконецъ согласно Демарсе въ матеріалахъ, служащихъ для полученія самарія, находится еще одинъ элементъ съ атомнымъ вѣсомъ 151, которому авторъ придаетъ названіе европія (Demarçay, C. R. **132**, 1484).

Изъ приведеннаго видно, что число простыхъ тѣлъ, въ зависимости отъ вновь открываемыхъ свойствъ и химическихъ отношеній, все болѣе и болѣе увеличивается. Попытка Фиттика уменьшить число простыхъ тѣлъ путемъ разложенія нѣкоторыхъ изъ нихъ оказалась, какъ и можно было ожидать, по изслѣдованіямъ прошлаго года (см. „Неорганическая химія", извлеченія за 1900 г. Ж. *1900* г., [2] 159—160), весьма неудачной. Анализъ продажнаго аморфнаго бора показываетъ содержаніе до 50% примѣсей, согласно изслѣдованіямъ Орлова (N. A. Orlow, Chem. Ztg. **25**, 469). Этимъ обстоятельствомъ, согласно Орлову, а также и Кунклеру (A. Councler, Chem. Ztg. **25**, 977) объясняются опыты Фиттика, на основаніи которыхъ онъ разсматривалъ боръ за кислородное соединеніе кремнія. Разложеніе Фиттика мышьяка на азотъ и сурьму (Fittica, Chem. Ztg. **25**. 41) также объясняется ошибкой, согласно изслѣдованіямъ Арнольда и Мураха (Arnold u. F. Murach, Chem. Ztg. **25**, 131). Наконецъ Орловъ (Orlow. Ch. Ztg. **25**, 290), повторивши опытъ разложенія мышьяка на азотъ и сурьму, подтвердилъ, что продажный мышьякъ содержитъ, кромѣ примѣси другихъ веществъ, также и примѣсь сурьмы.

2. Водородистыя соединенія.

Сурьмянистый водородъ изучался Штокомъ и Дотомъ (A. Stock u. Doht. Berl. Ber. **34**, 2319). Сурьмянистый водородъ былъ полученъ при дѣйствіи сплава сурьмы съ цинкомъ (25% Sb, 75% Zn) на соляную кислоту, въ присутствіи винной кислоты; послѣдняя содѣйствуетъ болѣе быстрому выдѣленію SbH_3. Сурьмянистый водородъ сгущался при помощи жидкаго воздуха въ видѣ безцвѣтныхъ маленькихъ кристалликовъ, плавящихся при нагрѣваніи въ безцвѣтныя капли. Для полученія вполнѣ чистаго газа, авторы собирали его, при испареніи, надъ ртутью, отбрасывая первыя порціи, содержащія водородъ. Чистый сурьмянистый водородъ представляетъ довольно прочное вещество, не разлагающееся продолжительное время, если только нѣтъ доступа воздуха, который ускоряетъ разложеніе. Электрическая искра вызываетъ разложеніе сурьмянистаго водорода, при чемъ происходитъ взрывъ; при разложеніи 20 куб. с. SbH_3 даютъ 30 куб. с. водорода, откуда составъ газа SbH_3; непосредственный анализъ подтверждаетъ указанную формулу.

Изъ водородистыхъ соединеній металловъ получено для торія вещество состава ThH_4 Матиньономъ и Делепиномъ (C. Matignon et M. Delépine, C. R. **132**, 36). Это вещество образуется при непосредственномъ соединеніи торія съ водородомъ при темнокрасномъ каленіи; оно легко разлагается. Матиньонъ указываетъ также на возможность образованія водородныхъ соединеній неодимомъ, празеодимомъ и самаріемъ (Matignon, C. R. **131**, 891). Характерной является реакція образованія водородистаго барія накаливаніемъ амальгамы барія при 1400° въ атмосферѣ водорода. Согласно Гюнтцу (Guntz, C. R. **132**, 963) получается сѣрая, сплавленная масса состава BaH_2 и плотности 4,21.

(*Окончаніе слѣдуетъ*).

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

Неорганическая химія.

Извлеченія изъ журналовъ за 1901 годъ.

(Обработано В. Куриловымъ).

(Окончаніе).

3. Сплавы.

Къ сплавамъ въ болѣе широкомъ смыслѣ слова могутъ быть отнесены не только карбиды (какъ это мы сдѣлали въ „извлеченіяхъ" за прошлый годъ), но и соединенія металловъ, образованныя съ фосфоромъ (фосфиды), азотомъ (нитриды) и т. под.

Прототипомъ нитридовъ является азотистый магній. Эйдманъ и Мозеръ изучали образованіе этого вещества при нагрѣваніи металлическаго магнія на воздухѣ (W. Eidmann u. L. Moeser, Berl. Ber. **34**, 390). Образованіе нитрида магнія въ значительныхъ количествахъ было обнаружено Росселемъ и Франкомъ въ 1896 г. при условіи примѣси къ магнію карбида кальція. Авторы обнаружили, что вмѣсто карбида кальція можно употреблять и другія вещества; одни изъ нихъ—окиси, на которыя магній дѣйствуетъ, какъ возстановитель, другія вещества дѣйствуютъ какъ катализаторы, не претерпѣвая сами измѣненія въ составѣ. Къ первой группѣ принадлежатъ CaO, SrO, BaO, Cr_2O_3, CuO, Mn_2O_3, NiO, CoO; ко второй—Fe, Cu, Ag, Pb, MgO, карбидъ кремнія. При накаливаніи смѣси магнія съ катализаторомъ около $^1/_4$ часа въ открытомъ тиглѣ на паяльной лампѣ получается наилучшій выходъ нитрида (свыше 60%); въ случаѣ, если опытъ происходитъ въ закрытыхъ тигляхъ, то крышка тигля должна имѣть отверстіе, при чемъ отъ величины отверстія зависитъ выходъ нитрида. Авторы описываютъ полученіе нитрида слѣдующимъ образомъ: маленькій желѣзный тигель наполняется до $^2/_3$ вмѣстимости порошкомъ магнія и покрывается желѣзной крышкой, снабженной отверстіемъ; если отверстіе въ крышкѣ велико, то она задѣлывается кусочкомъ азбеста и надлежащей величины отверстіе продѣлывается въ азбестѣ булавкой. Тигель

нагрѣвается въ теченіе 10—15 минутъ на паяльной лампѣ до краснаго каленія, образуется желтовато-зеленая масса азотистаго магнія, покрытая сверху тонкимъ слоемъ окиси бѣлаго цвѣта; выходъ 70%—80% Mg_3N_2 и 20%—22% MgO.

Общимъ способомъ полученія нитридовъ по Бельби и Гендерсону является разложеніе при высокихъ температурахъ амміака различными металлами (G. Thomas Beilby a. G. Gerald Henderson, Journ. Chem. Soc. London, **79**, 1245). Могутъ быть получены нитриды кобальта, никкеля, мѣди, желѣза. Матиньонъ (C. Matignon, C. R. **131**, 891) указываетъ на образованіе нитридовъ для торія, церія, лантана, неодимія, празеодимія, самарія. Торій даетъ, напр., при температурѣ выше краснаго каленія Th_3N_4 (согласно Matignon et Delépine, C. R. **132**, 36). При взаимодѣйствіи съ водой на холоду медленно и при нагрѣваніи быстро происходитъ характерная реакція нитридовъ $Th_3N_4+6H_2O=3ThO_2+4NH_3$.

Новый фосфорный вольфрамъ описанъ Дефаксомъ (Ed. Defacqz, C. R. **132**, 321). Если 1 ч. аморфнаго вольфрама смѣшать съ 20—30 ч. фосфористой мѣди и нагрѣть до 1200°, то происходитъ кристаллическій фосфористый вольфрамъ WP — сѣрые призматическіе кристаллы, уд. в. 8,5, постоянные на воздухѣ.

Изъ амальгамъ, изученныхъ въ истекшемъ году, укажемъ здѣсь на изслѣдованіе объ амальгамахъ свинца.

Амальгамы свинца изучались Г. Фаемъ и Е. Нортомъ (H. Fay a. E. North, Amer. Chem. Journ **25**, 216) съ физико-химической точки зрѣнія; опредѣлена кривая плавленія различныхъ смѣсей и микроструктура сплавовъ. Авторы пришли къ заключенію, что существуетъ соединеніе Pb_2Hg, которое растворяется въ свинцѣ и даетъ съ нимъ изоморфныя смѣси.

Сплавы алюминія съ магніемъ изучались Будуаромъ (Boudouard, C. R. **132**, 1325). Кривая плавленія обнаруживаетъ два максимума (455° и 462°) и три минимума (356°, 432° и 445°). Авторъ дѣлаетъ заключеніе о существованіи соединеній $AlMg_2$ и AlMg; хрупкость сплавовъ увеличивается съ увеличеніемъ содержанія магнія до 50%, затѣмъ уменьшается.

Сплавы алюминія съ различными металлами изучались Брункомъ (O. Brunck, Berl. Ber. **34**, 2733). При сплавленіи одинаковыхъ вѣсовыхъ частей мѣди и алюминія образуется хрупкій королекъ, который какъ бы проростаетъ большими кристаллами. Работая съ малымъ количествомъ мѣди и алюминія и сливая въ моментъ остыванія еще жидкую часть массы, можно получить согласно автору прекрасные, въ нѣсколько сантиметровъ длины кристаллы серебристаго цвѣта, сильнаго металлическаго блеска; составъ кристалловъ Cu_4Al_3 (по Гиле—L. Guillet, C. R. **133**, 684 дѣйствіемъ алюминія на окись мѣди образуются сплавы Cu_3Al, CuAl и $CuAl_2$). Аналогичнымъ путемъ Брункъ получаетъ сплавы съ другими металлами; такъ, при сплавленіи 1 ч. желѣза и 3 ч. алюминія можно выдѣлить, послѣ обработки сплава 2% HCl, кристаллы состава $FeAl_3$, въ соотвѣтствующихъ условіяхъ также $NiAl_3$; Co_3Al_{13} и Pt_3Al_{10}.

Согласно Гиле (Guillet, C. R. **132**, 1322, **133**, 291) алюминій даетъ сплавы: AlMo, Al_3Mo, Al_4Mo, Al_2Mo, $AlMo_4$ AlW_2, Al_4W и Al_3W.

Р. Аустенъ приводитъ данныя по вопросу о диффузіи золота въ твердомъ свинцѣ (W. Roberts Austen. Proc. Royal Soc. London, **67**, 101).

При температурѣ ниже на 75° температуры плавленія свинца (при 250°) золото диффундируетъ въ свинцѣ со скоростью 0,023 сант. въ день. Золото, находившееся въ соприкосновеніи со свинцомъ при комнатной температурѣ въ теченіе 4-хъ лѣтъ, проникло въ глубь всего на 7 мм.

Тотъ же авторъ совмѣстно съ К. Розе (Rob. Austena. Kirne-Rose, Proc. Royal Soc. London, **67**, 105) даетъ температуру эвтектической смѣси для мѣди и золота при 905° и содержаніе 82% золота (чистое золото плавится при 1063°, мѣдь при 1083°).

Въ заключеніе отдѣла о сплавахъ остается привести изложеніе Вантъ Гоффа (J. H. Van't Hoff. Acht Vorträge in Chicago, Braunschweig, *1902*, 37) вопроса о сплавахъ желѣза съ углеродомъ на основаніи имѣющихся данныхъ Юптнера, Робертсъ-Аустена, Ле-Шателье, Розебума и друг. (см. сводка Завріева, Ж. *1901*, [2] стр. 40).

Желѣзо, подобно олову, согласно прежнимъ даннымъ Ле-Шателье, можетъ существовать въ двухъ видоизмѣненіяхъ; превращеніе одного видоизмѣненія въ другое лежитъ при 850°. Эти видоизмѣненія отличаются своими названіями. α-ферритъ—форма желѣза, стойкая на холоду, вообще ниже 850°; этой формы соотвѣтствуетъ обыкновенно по взаимности обезуглероженное мягкое ковкое желѣзо (фортепіанная проволока). На приложенной діаграммѣ (ординаты—% содер. C, абсциссы—температуры) превращенію α-феррита въ β-ферритъ отвѣчаетъ точка $C=0$, $t=850°$.

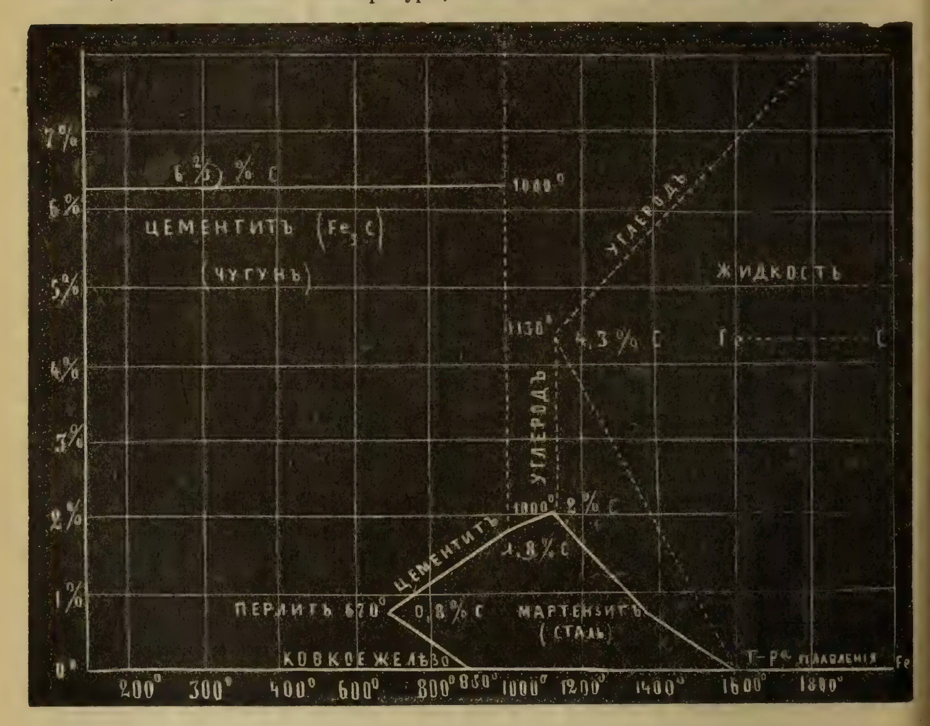
Второй фактъ, который слѣдуетъ принимать во вниманіе, состоитъ въ томъ, что β-желѣзо можетъ давать съ углеродомъ твердый растворъ. Между температурами плавленія и температурой превращенія установлена аналогія, состоящая въ томъ, что прибавленіе посторонняго вещества вызываетъ пониженіе какъ температуры плавленія, такъ равно и температуры превращенія. Примѣняя къ твердымъ растворамъ законы, имѣющіе мѣсто для растворовъ жидкихъ, можно вычислить (какъ это дѣлалъ Юптнеръ) пониженіе температуры превращенія. Пониженіе температуры превращенія съ возрастаніемъ количества углерода представится прямой, идущей отъ точки 850° слѣва направо.

Температуру плавленія нельзя понижать до безконечности и наступаетъ, при прибавленіи раствореннаго тѣла, моментъ, когда весь растворъ будетъ плавиться при одной температурѣ и произойдетъ, какъ принято выражаться, выдѣленіе эвтектической смѣси. Аналогично этому явленію, въ нашемъ случаѣ, будетъ достигнута предѣльная низкая температура, при которой вся масса затвердѣетъ и составъ ея будетъ отвѣчать самой низкой температурѣ изъ всѣхъ температуръ затвердѣванія растворовъ. Содержаніе углерода въ растворѣ постепенно увеличивается до 0,8%, при чемъ выдѣляется изъ раствора ферритъ; при содержаніи же 0,8% углерода и температурѣ 670° выдѣляется эвтектическая смѣсь, называемая перлитомъ. При большемъ содержаніи углерода будетъ выдѣляться уже не ферритъ, а соединеніе желѣза съ углеродомъ, называемое цементитомъ (Fe_3C). Истинная природа перлита состоитъ въ томъ, что это есть комплексъ феррита и цементита; онъ отвѣчаетъ медленно закаленной стали съ 0,8% углерода.

Если переходъ отъ феррита къ перлиту возможно прослѣдить, подобно тому, какъ соотвѣтствующій переходъ отъ льда къ кріогидрату при помощи термометра, то относительно самаго превращенія, которое въ водныхъ растворахъ непосредственно наблюдается глазомъ, заключенія дѣлаются на основаніи изу-

ченія микроструктуръ сплавовъ. То, что происходитъ въ болѣе богатыхъ углеродомъ смѣсяхъ, становится яснымъ по сравненію съ растворомъ: напримѣръ, растворъ мѣднаго купороса, болѣе богатый содержаніемъ соли, чѣмъ отвѣчаетъ кріогидрату, отлагаетъ при охлажденіи сначала мѣдный купоросъ, затѣмъ кріогидратъ; въ нашемъ случаѣ—болѣе богатая углеродомъ смѣсь при охлажденіи сначала образуетъ цементитъ, затѣмъ перлитъ.

Аналогія твердыхъ желѣзныхъ растворовъ съ водными жидкими растворами, по Вантъ-Гоффу, вслѣдствіе того оправдывается фактами, что твердые желѣзные сплавы съ углеродомъ обладаютъ особой внутренней подвижностью частицъ; эта внутренняя подвижность, обусловливающая раздѣленіе смѣси на составныя части, съ пониженіемъ температуры, понижается. Въ связи съ послѣднимъ



обстоятельствомъ находится способность стали выдѣляться въ твердомъ или мягкомъ видѣ (закаленной или отпущенной). Именно, при болѣе быстромъ охлажденіи указанное выше послѣдовательное раздѣленіе смѣси на составныя части можно обойти и оно не обнаруживается и въ охлажденномъ видѣ. Твердый растворъ остается таковымъ и соотвѣтствуетъ твердой стали или мартензиту. Теорія растворовъ даетъ также возможность высказать предположеніе о характерѣ увеличенія твердости желѣза благодаря поглощенію углерода. Растворенное тѣло уменьшаетъ наибольшую упругость, т. е. противодѣйствуетъ растворенію на поверхности жидкости. Подобно этому твердые растворы углерода въ желѣзѣ представляютъ послѣдовательное измѣненіе твердости отъ мягкаго желѣза до очень твердаго цементита.

Остается указать еще на одно явленіе, которое относится къ извѣстному

отдѣленію углерода въ видѣ графита. Если мы исходимъ изъ цементита, который соотвѣтствуетъ приблизительно въ техникѣ бѣлому чугуну, то въ этомъ соединеніи выше 1000° происходитъ раздѣленіе смѣси съ образованіемъ графита и твердаго раствора съ содержаніемъ 1,8°/₀ углерода. Эта температура и это содержаніе желѣза опредѣляютъ тѣ сорта желѣза, которые при медленномъ охлажденіи образуютъ цементитъ, и мы можемъ эту точку соединить непрерывной линіей съ точкой для перлита. Сказаннымъ почти исчерпывается характеръ превращеній въ твердыхъ растворахъ.

Картина превращеній, исходя изъ расплавленнаго при 1600° желѣза при постепенномъ прибавленіи углерода, иллюстрируется прямой линіей, которая направлена въ сторону убывающихъ температуръ по основному закону жидкихъ растворовъ—пониженія температуры плавленія растворителя при прибавленіи растворенпаго тѣла. Эта прямая заканчивается при низшей температурѣ 1130° и содержаніи 4,3°/₀ углерода, т. е. при наиболѣе легкоплавкой смѣси желѣза съ углеродомъ. Изъ этого сплава, какъ показалъ Розебумъ, не происходитъ однако твердаго раствора съ такимъ же количествомъ углерода, но сплавъ содержитъ только 2°/₀ C, между тѣмъ какъ 2,3°/₀ углерода отлагаются въ видѣ графита (подъ большимъ давленіемъ въ формѣ алмаза) и здѣсь заключается рядъ твердыхъ растворовъ, которые при 1000° начинаются съ содержанія 1,8°/₀ углерода; соотвѣтствующія точки соединены на кривой непрерывной линіей.

Слѣдуетъ добавить, что при быстромъ охлажденіе раздѣленіе смѣси можетъ сохраниться и также изъ сплава, напр. цементита, отвѣчающаго Fe_3C (въ большихъ похожихъ на листочки кристаллахъ), получится бѣлый чугунъ, въ то время какъ при медленномъ охлажденіи осадится графитъ, затѣмъ получится цементитъ, наконецъ перлитъ и такимъ образомъ образуется сѣрый чугунъ. Діаграмма относится къ стойкимъ состояніямъ, которыя образуются при медленномъ охлажденіи.

На основаніи діаграммы характеръ явленія рисуется слѣд. образомъ: явленія, которыя происходятъ при охлажденіи, даются при движеніи горизонтально влѣво, до тѣхъ поръ, пока не происходитъ встрѣча съ пограничной линіей. Эта послѣдняя показываетъ опредѣленное выдѣленіе той или иной твердой смѣси. Скорому охлажденію соотвѣтствуетъ непрерывное движеніе влѣво, при медленномъ охлажденіи необходимо принимать во вниманіе движеніе по самой пограничной линіи. Пусть для примѣра имѣемъ смѣсь $6^2/_3$°/₀ углерода и $93^1/_3$°/₀ желѣза (отвѣчаетъ составу Fe_3C) при температурѣ 2000°. При быстромъ охлажденіи произойдетъ цементитъ. При медленномъ охлажденіи мы должны ожидать сначала углеродъ въ видѣ графита. Такъ какъ при 1130° желѣзо остается съ 2°/₀ углерода и затѣмъ при 1000° превращается въ желѣзо, содержащее 1,8°/₀ углерода, то количество выдѣляющагося углерода въ видѣ графита будетъ

$$6^2/_3 - \frac{93^1/_3}{98,2} \cdot 1,8 = 4,96,$$

остальное количество углерода выдѣляется съ желѣзомъ (95,04°/₀Fe и 1,8°/₀C); выдѣлившаяся смѣсь отложитъ X°/₀ цементита съ $93^1/_3$°/₀ желѣза до тѣхъ поръ, пока содержаніе желѣза не понизится до 0,8°/₀. Остатокъ (95,04—X) будетъ перлитъ съ 92,2°/₀ Fe. Такимъ образомъ $93^1/_3$ ч. желѣза распредѣлятся

$$93^1/_3 = \frac{93^1/_3}{100} X + (95,04 - X)\ \frac{99,2}{100}, \text{ гдѣ } X = 16.$$

Въ общемъ изъ 100 ч. всей смѣси съ $6^2/_3$% C при медленномъ охлажденіи въ круглыхъ числахъ получимъ 5 ч. графита, 16 цементита (съ $6^2/_3$% C) и 79 перлита (съ 0,8% C).

4. Кислородныя соединенія.

Новое опредѣленіе растворимости окиси кальція произведено Гутри (A. Guthrie, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 223) и дается слѣдующей таблицей:

% C	Граммы CaO	% C	Граммы CaO
5	0,1350	50	0,0981
10	0,1342	60	0,0879
15	0,1320	70	0,0781
20	0,1254	80	0,0740
30	0,1219	90	0,0696
35	0,1161	100	0,0597
40	0,1119		

Квадрантная окись кадмія получена Танатаромъ (S. Tanatar, Z. anorg. Chem. **27**, 432). Это вещество образуется при медленномъ и, по возможности, при незначительномъ повышеніи температуры разложенія щавелевокадміевой соли. Полученный остатокъ при разложеніи представляетъ зеленоватый аморфный порошокъ состава Cd_4O. Химическая индивидуальность этого соединенія усматривается изъ данныхъ для теплотъ реакціи съ кислотами: сѣрная кислота (нормальн. или полунормальн. раствор.) развиваетъ съ Cd_4O 16,924—16,624 кал. (окись кадмія, по Томсену, развиваетъ 23,800 кал.), соляная кислота выдѣляетъ 13,407 кал. (окись кадмія, по Томсену, 20,300 кал.).

Тѣмъ же авторомъ получены недокись висмута (Ibid. 437) и закись свинца (Ibid. 304). Недокись висмута образуется при разложеніи основной соли щавелевой кислоты $Bi_2O_2(C_2O_4)$, составъ ея BiO. Закись свинца образуется въ условіяхъ, аналогичныхъ образованію квадрантной окиси кадмія; составъ ея Pb_2O. Химическая индивидуальность доказывается эффектомъ растворенія закиси въ уксусной кислотѣ; уд. в. закиси также отличается отъ уд. в. смѣси окиси свинца съ металлическимъ свинцомъ.

О дѣйствіи перекиси водорода на окись серебра приводятся новыя данныя Байеромъ и Виллигеромъ (A. Baeyer u. V. Villiger. Berl. Ber. **34**, 749 и 2769), а также Бертело (Berthelot, C. R. **132**, 897).

Согласно изслѣдованію Бертело 1880 г., реакція между перекисью водорода и окисью серебра происходитъ по схемѣ: $3H_2O_2+3Ag_2O=3H_2O+3O+Ag_4O_3+Ag_2$. Согласно первому сообщенію Б. и В. (Berl. Ber., 749) высшаго кислороднаго соединенія серебра при указанной реакціи не образуется и превращеніе состоитъ сначала въ возстановленіи серебра, которое уже каталитически разлагаетъ перекись водорода. Согласно новой работѣ Бертело (1901 г.) превращеніе перекиси водорода разбивается на три стадіи: 1) образованіе непрочной перекиси серебра Ag_2O_2; 2) ея распаденіе $Ag_2O_2=Ag_2O+O$ и образованіе смѣси $Ag_2O+Ag_2O_2=Ag_4O_3$ и 3) лишь спустя около 3-хъ часовъ образованіе серебра и окиси серебра, наблюдаемое вышеупомянутыми авторами;

Б. и В., провѣривши въ новой своей работѣ (Berl. Ber. 2769) опыты Б., однако остаются при прежнихъ результатахъ, т. е. разложеніе перекиси водорода не сопровождается образованіемъ промежуточныхъ высшихъ кислородныхъ соединеній серебра.

Э. Гюттнеръ изучалъ окись кобальта (Er. Hüttner, Z. an. Ch. **27**, 81). Полученіе окиси достигается при дѣйствіи надсѣрнокислой соли на закись кобальта. Чистая сѣрнокобальтовая соль закиси $CoSO_47H_2O$ обрабатывается ѣдкимъ кали и полученный осадокъ нагрѣвается на водяной банѣ съ избыткомъ надсѣрнокаліевой соли. Реакція протекаетъ по схемѣ: $2Co(OH)_2+$ $+K_2S_2O_8+2H_2O=Co_2(OH)_6+K_2SO_4+H_2SO_4$. Темнокоричневая масса гидрата окиси отвѣчаетъ составу $Co_2O_3nH_2O$, гдѣ n мѣняется въ зависимости отъ относительнаго количества $K_2S_2O_8$, введеннаго въ реакцію. Аналогичное отношеніе авторъ обнаружилъ производя окисленіе надсѣрноаммоніевой солью или хлоромъ и хлорноватистонатріевой солью; только при окисленіи іодомъ (дѣйствіе іода въ растворѣ іодистаго калія на соль закиси и затѣмъ осажденіе щелочью) полученъ былъ темный порошокъ съ зеленоватымъ оттѣнкомъ, составъ котораго приближается къ составу перекиси CoO_2.

По вопросу объ изомеріи въ ряду кислородныхъ соединеній металловъ имѣются данныя Герца (Herz, Z. anorg. Ch. **28**, 342 и 474).

Согласно автору, подобно гидрату окиси алюминія, показываютъ явленіе изомеріи гидратъ окиси хрома и гидратъ окиси цинка. Относительно гидрата окиси алюминія уже прежде было извѣстно (Z. anorg. Chem. **27**, 155 и **27**, 390), что въ свѣжеосажденномъ состояніи онъ требуетъ для растворенія до одной частицы NaOH, при постепенномъ же измѣненіи, при высушиваніи, количество, потребное для растворенія щелочи, увеличивается до 3-хъ частицъ. Аналогично подобному отношенію, гидратъ окиси хрома, высушенный въ эксикаторѣ, не растворяется въ щелочахъ, гидратъ окиси цинка, высушенный въ эксикаторѣ, требуетъ для растворенія въ шесть разъ, при прочихъ одинаковыхъ условіяхъ, бóльшее количество щелочи. Любопытно, что гидратъ окиси свинца не обнаруживаетъ изомеріи.

Гутбиръ изучалъ теллуровую кислоту (A. Gutbier, Berl. Ber. **34**, 204). Это соединеніе отвѣчаетъ составу $H_2TeO_42H_2O$ и кристаллизуется въ кристаллахъ ромбоэдрической системы; кромѣ того существуетъ модификація правильной системы. По величинѣ электропроводности раствора теллуровую кислоту слѣдуетъ отнести къ слабымъ кислотамъ; она мало диссоціирована въ растворѣ, ее нельзя титровать при помощи обыкновенныхъ индикаторовъ; частичная формула, по автору, согласно опредѣленію депрессіи (?) должна отвѣчать не $H_2TeO_42H_2O$, а H_6TeO_6; соли калія существуютъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ: $K_2TeO_45H_2O$ и $K_2TeO_42H_2O$; при сплавленіи соли теллуровой переходятъ въ соли теллуристой кислоты.

Байеръ и Виллигеръ изучали сульфомононадсѣрную кислоту (кислоту Каро) (A. Baeyer u. V. Villiger. Berl. Ber. **34**, 853). Надсѣрная кислота, полученная электролизомъ, при взаимодѣйствіи съ сѣрной кислотой (высокой или средней концентраціи) подвергается гидролизу согласно схемѣ $H_2S_2O_8+H_2O=H_2SO_5+H_2SO_4$, при чемъ и образуется надсѣрная кислота состава H_2SO_5, описанная въ первый разъ въ 1898 г. Каро (Z. f. ang. Ch. *1898*, 845). Это вещество въ присутствіи сѣрной кислоты подвергается

дальнѣйшему гидролизу, при чемъ образуется перекись водорода $H_2SO_5+H_2O=$ $=H_2O_2+H_2SO_4$. Авторы выработали способы опредѣленія кислоты Каро въ присутствіи надсѣрной кислоты и перекиси водорода. Анализъ кислоты Каро въ присутствіи надсѣрной кислоты основанъ на томъ отношеніи, что кислота Каро быстрѣе, чѣмъ надсѣрная кислота, выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго калія. Выдѣленіе іода происходитъ немедленно при смѣшеніи смѣси кислотъ въ достаточно разведенномъ растворѣ. Обезцвѣченный при обратномъ титрованіи сѣрноватистонатріевой солью растворъ, спустя нѣкоторое время, выдѣляетъ новое количество іода, происходящее уже отъ дѣйствія надсѣрной кислоты; выдѣленіе іода закончится лишь черезъ 12—24 часа. Авторамъ не удалось выдѣлить ни самую кислоту Каро, ни солей ея въ свободномъ состояніи. Составъ ея установленъ по вышеприведенному методу анализа, а химическая индивидуальность, согласно Каро, на основаніи реакціи окисленія анилина въ нитробензолъ.

5. Сѣрнистыя соединенія.

Штокъ и Поппенбергъ изучали дѣйствіе сѣроводорода на бромистый боръ (A. Stock u. O. Poppenberg, Berl. Ber. **34**, 399). Реакціи сѣроводорода на хлористый и бромистый боръ выражаются схемами: $2BCl_3+3H_2S=B_2S_3+6HCl-31,3$ кал.; $2BBr_3+3H_2S=B_2S_3+6HBr+$ $10,9$ кал.; въ связи съ указанными тепловыми эффектами реакцій, первая изъ нихъ м. б. реализована лишь при высокой температурѣ и удобнымъ способомъ полученія сѣрнистаго бора является взаимодѣйствіе между BBr_3 и H_2S. Почти теоретическій выходъ B_2S_3 по вышеуказанной схемѣ достигается дѣйствіемъ сѣроводорода на бромистый боръ въ растворѣ бензола или сѣроуглерода. Выдѣляющееся въ этихъ условіяхъ вещество обладаетъ составомъ $B_2S_3H_2S$ и представляетъ длинныя бѣлыя иглы съ сѣроводороднымъ запахомъ. При нагрѣваніи этого соединенія сѣроводородъ теряется, вещество принимаетъ желтоватый цвѣтъ и при температурѣ 300° остается чистый B_2S_3, растворимый въ водѣ и нерастворимый въ бензолѣ и сѣроуглеродѣ.

По вопросу объ изомеріи сѣрнистыхъ соединеній имѣются указанія Герца (W. Herz, Z. anorg. Ch. **28**, 342). Сѣрнистый аммоній образуетъ съ $NiSO_4$ сѣрнистый никкель NiS, который во влажномъ состояніи растворяется въ 0,5 норм. растворѣ соляной кислоты; это же вещество, будучи отдѣлено отъ промывныхъ водъ и оставаясь нѣсколько дней на воздухѣ, теряетъ способность растворяться въ соляной кислотѣ.

6. Галоидопроизводныя.

Каталитическія реакціи въ ряду галоидопроизводныхъ изучались О. Руффомъ (O. Ruff, Berl. Ber. **34**, 1479 и 3509). Катализаторомъ служилъ хлористый алюминій; изучаемыя реакціи: SO_2Cl_2 съ $AsCl_5$ и $AsCl_3$, SnS и SnS_2, далѣе $SOCl_2$ при взаимодѣйствіи съ H_2S, $AsCl_3$ и H_2S, $SbCl_3$ и P. Примѣромъ происходящихъ здѣсь явленій можетъ служить слѣдующее: сѣра растворяется въ хлористомъ сульфурилѣ и при охлажденіи выдѣляется изъ раствора неизмѣненной; при прибавленіи къ раствору хлористаго алюминія, между SO_2Cl_2 и сѣрой происходитъ энергичное взаимодѣйствіе, согласно слѣдующимъ схемамъ въ зависимости отъ относительнаго количества реагирующихъ родовъ молекулъ: $SO_2Cl_2+2S=S_2Cl_2+SO_2$ и $SO_2Cl_2+S=$ $=SCl_2+SO_2$.

Изучая реакціи распаденія хлорсульфоновой кислоты авторъ обнаружилъ цѣлый рядъ катализаторовъ: $HgCl_2$, $HgSO_4$, Hg, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SbCl_4$ и друг. Это разложеніе, согласно Вилліямсону, $2SO_3HCl = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$, не происходитъ даже при температурѣ кипѣнія кислоты 152° — 153°. Разложеніе можно вызвать, и при томъ въ сторону распаденія на хлоръ и сѣрнистый газъ, при нагрѣваніи въ закрытыхъ трубкахъ при 160°—180°. Подъ вліяніемъ катализаторовъ реакція происходила энергично, и при томъ такъ, что катализаторы не только ускоряли химическія реакціи, но обнаруживали вліяніе на константу равновѣсія.

Для полученія треххлористаго фосфора Гребе пользовался реакціей хлора на желтый или красный фосфоръ (C. Graebe, Berl. Ber. **34**, 645). Рекомендуется предварительно смочить фосфоръ нѣкоторымъ количествомъ PCl_3; колбу, въ которой происходитъ хлорированіе, не слѣдуетъ нагрѣвать. Самое полученіе хлора авторъ производитъ при реакціи соляной кислоты (уд. в. 1,1) на хлорноватонатріевую соль (100 гр. растворяются въ 120—150 куб. с. горячей воды и растворъ разбавляютъ до 200 куб. с.). Растворъ $NaClO_3$ нагрѣвается до 100°—110° и къ горячему раствору HCl прибавляется по каплямъ; отдѣленіе хлора идетъ правильно, ClO_2 удерживается водою въ промывныхъ склянкахъ.

Фтористый сульфурилъ получался Муассаномъ (Moissan, C. R. **132**, 374) тремя способами,—одинъ изъ нихъ—дѣйствіе газообразнаго F на газообразный SO_2. Фтористый сульфурилъ SO_2Fl_2 есть безцвѣтный, безъ запаха газъ, сгущается при—52°, застываетъ въ жидкомъ кислородѣ; т. пл.—120°. На воду не дѣйствуетъ и при+150°, при+9° вода растворяетъ около $^1/_{10}$ объема; при реакціи со щелочью происходитъ распаденіе: $SO_2Fl_2 + 4KOH = K_2SO_4 + 2KF + 2H_2O$.

Хлорокиси молибдена изучались Норденшильдомъ (Iv. Nordenskjold, Berl. Ber. **34**, 1572). Молибденовая кислота растворялась въ дымящей соляной кислотѣ и возстановлялась опредѣленными количествами іодоводорода. По отдѣленіи выдѣлившагося іода сильно концентрированный растворъ насыщался хлороводородомъ; получена кислота состава H_2MoOCl_5. Изучены соли кислоты $MoOCl_32KCl2H_2O$ (темнозеленаго цвѣта), $MoOCl_32RbCl$ (зелен.) $MoOCl_32CsCl$ (желтов.-зелен. цвѣта); зеленая хлорокись молибдена, полученная Бломстрандомъ нагрѣваніемъ двуокиси молибдена съ углемъ въ струѣ хлора, представляетъ согласно автору кристаллосмѣсь $MoCl_5$ и MoO_2Cl_2.

Миліусъ и Дитцъ изучали хлористый уранилъ (Mylius u. Dietz, Berl. Ber. **34**, 2774). Желтые кристаллы хлористаго уранила, получающіеся прокаливаніемъ закиси урана въ струѣ хлора, состава UO_2Cl_2, расплываются на воздухѣ и легко растворимы въ водѣ; тотъ же самый растворъ образуется при раствореніи желтой H_2UO_4 въ эквивалентномъ количествѣ HCl. Путемъ гидролиза $UO_2Cl_23H_2O$ получена UO_3HCl2H_2O, хлороурановая кислота; полученныя соединенія авторъ разсматриваетъ: $UO_2Cl_23H_2O$ какъ H_4UO_52HCl, $HUO_3Cl + 2H_2O$ какъ H_4UO_5HCl и $H_2UO_4H_2O$ какъ H_4UO_5.

7. Простыя соли.

Арндтъ лучшимъ способомъ полученія азотистобаріевой соли (K. Arntd, Z. anorg. Chem. **27**, 341) считаетъ реакцію двойного обмѣна

между чистой азотистосеребряной солью и хлористымъ баріемъ. Составъ выдѣляющихся изъ водныхъ растворовъ кристалловъ $Ba(NO_2)_2H_2O$.

Бодманъ устанавливаетъ изоморфизмъ между солями висмута и солями рѣдкихъ металловъ (T. Bodmann. Z. anorg. Chem. 27, 254). Въ основу разсужденій авторъ полагаетъ образованіе кристаллосмѣсей $Di_2(SO_4)_3$ и $Bi_2(SO_4)_3$, $Di(Bi)(NO_3)_3$, $Bi(La)(NO_3)_3$, $(Y,Bi)_2(SO_4)_3$ и т. д.

Гидраты хлорнаго хрома изучались А. Вернеромъ и А. Губзеромъ (A. Werner u. Al. Gubser, Berl. Ber. 34, 1579). Гидраты сѣровато-голубого цвѣта получены авторомъ кристаллизаціей изъ раствора зеленаго гидрата въ хлороводородной кислотѣ. По величинѣ электропроводности и пониженія температуры замерзанія растворовъ составъ частицы гидрата $[Cr(OH)_6]Cl_3$.

Гидратъ зеленаго цвѣта получается изъ фіолетоваго при реакціи полухлористаго хрома или изъ продажной хромовой кислоты. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса въ связи съ количествомъ хлора, осаждаемаго азотносеребряною солью, приводятъ авторовъ къ составу частицы $\left(Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH)_4\end{matrix}\right)Cl+2H_2O$. Авторами получены кромѣ того двойныя соли: $CrCl_2(H_2O)_4Cl+2CrCl$ (зелен.) $CrCl_5H_2O.Rb_2$ (красн.), $CrCl_5H_2O.Li_2+4H_2O$ (красн.).

Новый гидратъ нейтральной хромовонатріевой соли полученъ Салковскимъ (H. Salkowski, Berl. Ber. 34, 1947). Миліусъ и Фёрстеръ (1900 г.) показали образованіе гидратовъ $Na_2CrO_44H_2O$ и $Na_2CrO_410H_2O$; авторъ, согласно опредѣленію растворимости, указываетъ, что переходъ отъ дека къ тетрагидрату происходитъ черезъ менѣе постоянный гексагидратъ $Na_2CrO_46H_2O$.

Эльбсъ и Фишеръ получили сѣрносвинцовую соль двуокиси (K. Elbs u. F. Fischer, Z. f. Elektroch. 7, 343). $Pb(SO_4)_2$ электролизомъ крѣпкой сѣрной кислоты между свинцовыми электродами. Визлеръ (A. Wiesler, Z. anorg. Ch. 28, 177) установляетъ основность метафосфорной кислоты и приходитъ къ заключенію, что кислота эта трехосновна; затѣмъ нагрѣваніемъ соли $NaNH_4PO_44H_2O$ полученъ изомеръ триметасоли и установлено, что аніонъ этой соли болѣе сложенъ, чѣмъ аніонъ триметасоли.

8. Продукты присоединенія, соли кислыя, двойныя и комплексныя.

Аммiакаты хлористаго алюминія получены Бодомъ (E. Baud. C. R. 132, 134 и 553). Если сухой амміачный газъ пропускать черезъ сухой Al_2Cl_6 то происходитъ поглощеніе амміачнаго газа, сопровождающееся значительнымъ отдѣленіемъ тепла. Увеличеніе вѣса, наблюдаемое при реакціи при обыкновенной температурѣ, соотвѣтствуетъ составу $Al_2Cl_612NH_3$; это вещество мало гигроскопично; при 180° теряются 2 частицы NH_3 и остается декаамміакатъ $Al_2Cl_610H_2O$, который плавится при 380° и кипитъ при 450°; перегонъ при перегонкѣ декаамміаката отвѣчаетъ составу біамміаката $Al_2Cl_62H_2O$. При насыщеніи Al_2Cl_6 амміакомъ при низкихъ температурахъ образуется мало постоянный октодекаамміакатъ $Al_2Cl_618NH_3$.

Тепловые эффекты реакцій образованія аммiакатовъ слѣдующіе:

$$\underset{\text{(тверд.)}}{Al_2Cl_6} + \underset{\text{(газъ)}}{2NH_3} = \underset{\text{(тверд.)}}{Al_2Cl_62NH_3} + 82{,}23 \text{ Кал.}$$

$$Al_2Cl_62NH_3 + 8NH_3 = Al_2Cl_610NH_3 + 162{,}25 \text{ Кал.}$$

$$Al_2Cl_610NH_3 + 2NH_3 = Al_2Cl_612NH_3 + 23{,}0 \text{ Кал.}$$

По вопросу о частицѣ амміакатовъ въ водныхъ растворахъ въ связи съ электросродствомъ металловъ имѣются данныя Даусона и Кре (H. M. Dawson u. I. Mc. Crae, Z. anorg. Ch. **26**, 94). Авторы опредѣляли коэффиціенты распредѣленія между водою и хлороформомъ какъ амміака, такъ равно и водныхъ растворовъ $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, CdJ_2 и $NiSO_4$ съ различнымъ количествомъ амміака при 20°. Авторы допускаютъ, что „чисто физическимъ дѣйствіемъ на распредѣленіе амміака между водою и хлороформомъ можно пренебречь (по сравненію съ химическимъ дѣйствіемъ между солью и амміакомъ, растворенным въ водѣ) или другими словами, коэффиціентъ распредѣленія несвязаннаго солью амміака обладаетъ той же величиной, какъ и для чистой воды“. На основаніи такого допущенія (Сравн. Коноваловъ. Ж. **30**, 367 и **31**, 910—положенія для измѣненія упругости паровъ амміака водноамміачныхъ растворовъ солей), количество молекулъ амміака x, связаннаго съ солью, вычисляется по равенству

$$x = \frac{A_w - kA_c}{S}$$

гдѣ S—концентрація растворенной соли въ молек., A_w —концентрація амміака въ водномъ растворѣ, A_c— таковая же концентрація въ хлороформѣ, k— коэфф. распредѣленія амміака между водою и хлороформомъ. Изслѣдованныя авторами соли даютъ для x значеніе между 3—4. Для амміаката AgCl величина x=1,5, что отвѣчаетъ составу $2AgCl3NH_3$.

Переходъ отъ амміакатовъ къ нитридамъ устанавливается работой А. Штока и М. Бликса боримидъ (A. Stock u. M. Blix, Berl. Ber. **34**, 3039). Авторы дѣйствовали на сульфгидратъ сѣрнистаго бора $B_2S_3H_2S$ жидкимъ амміакомъ и получили интенсивно желтые кристаллы состава $B_2S_36NH_3$. Это вещество, начиная съ 105°, распадается по схемѣ $B_2S_36NH_3 = 3NH_4SH + B_2(NH)_3$ съ образованіемъ боримида $B_2(NH)_3$. Послѣднее соединеніе, полученное въ чистомъ видѣ, представляетъ почти безцвѣтный порошокъ, распадающійся при нагрѣваніи при 125°—130° на азотистый боръ и амміакъ $B_2(NH)_3 = 2BN + NH_3$. Съ соляной кислотой боримидъ даетъ $B_2(NH)_3 + 3HCl$, распадающееся при нагрѣваніи опять таки съ образованіемъ азотистаго бора. Азотистый боръ, получаемый при этихъ реакціяхъ, отличается рѣзко выраженной способностью къ реакціямъ: уже при дѣйствіи холодной воды онъ разлагается, хотя и медленно, съ выдѣленіемъ амміачнаго газа; кипящей водой разлагается довольно легко, быстро разлагается подъ вліяніемъ разведенныхъ растворовъ ѣдкаго натра и амміака. При прокаливаніи короткое время въ платиновомъ тиглѣ азотистый боръ переходитъ въ извѣстное видоизмѣненіе, противостоящее разложенію вышеуказанными веществами — растворяютъ его лишь сплавленныя щелочи.

О дѣйствіи замѣщенныхъ амміачныхъ основаній на растворы солей цинка и новый методъ количественнаго опредѣленія цинка описалъ В. Герцъ (W. Herz, Z. anorg. Chem. **25**, 90). Авторъ первоначально изучалъ взаимодѣйствіе $ZnSO_4 + 2NH_4OH \leftrightarrows Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$ съ точки зрѣнія закона дѣйствія массъ. Примѣняя вмѣсто амміака замѣщенные амміаки, авторъ обнаружилъ, что при дѣйствіи, напр., метиламина реакція идетъ до конца въ смыслѣ равенства:

$$ZnSO_4 + 2NH_2CH_3OHH = Zn(OH)_2 + (NH_3CH_3)_2SO_4$$

При большомъ избыткѣ метиламина, получены осадки гидрата окиси, однако нѣсколько растворяющейся; въ случаѣ же употребленія диметиламина осадокъ нерастворимъ въ избыткѣ реактива, и потому реакція эта является удобнымъ способомъ вѣсоваго опредѣленія цинка. На молекулярныя соединенія солей съ перекисью водорода указываетъ Танатаръ (S. Tanatar, Z. anorg. Chemie, **28**, 255) въ случаѣ фтористаго калія и сѣрнонатріевой соли. Молекулярное соединеніе $H_2O_2 + KF$ въ водѣ распадается на компоненты и молекулярная депрессія вещества равна суммѣ депрессій составляющихъ; коэфф., распредѣленія между водой и эфиромъ одинаковъ съ коэфф. р. для чистой H_2O_2; въ твердомъ состояніи молекулярное соединеніе достаточно прочно; вещество же, образуемое перекисью водорода съ сѣрнонатріевой солью $Na_2SO_4H_2O_29H_2O$ отличается меньшею прочностью.

Тарибль изучалъ продукты присоединенія къ бромистому бору трех- ипяти хлористаго фосфора (Tarible, C. R. **132**, 83). Трехбромистый боръ съ треххлористымъ фосфоромъ образуетъ безцвѣтные кристаллы состава PCl_32BBr_3, обладающіе способностью къ непосредственному поглощенію амміачнаго газа; пятихлористой фосфоръ при нагрѣваніи до 150° съ трехбромистымъ боромъ образуетъ безцвѣтные кристаллы состава PCl_52BBr_3, сублимирующіеся при 100°. Оба соединенія могутъ быть перекристаллизованы изъ трехбромистаго бора. Тотъ же авторъ (Ibid, **132**, 204) описываетъ соединеніе бромистаго бора съ іодистымъ фосфоромъ состава $P_2J_42BBr_3$.

Двойныя соединенія хлористаго титана изучалъ Розенгеймъ и Шютте (A. Rosenheim u. O. Shütte, Z. anorg. Ch. **26**, 239). Растворъ хлористаго титана въ дымящей соляной кислотѣ при взбалтываніи съ хлористымъ аммоніемъ (отвѣшенныя количества $TiCl_2 : NH_4Cl = 1:2$) при сильномъ охлажденіи выдѣляетъ кристаллы $(NH_4)_2TiCl_62H_2O$,; изъ спиртовыхъ растворовъ съ пиридиномъ получено $(C_5H_5N)_2H_2TiCl_6$, съ хинолиномъ $(C_9H_7N)_2H_2TiCl_6$, съ анилиномъ $(C_6H_5NH_2)_4H_4TiCl_6$. Авторъ повторилъ опыты полученія амміаката $TiCl_44NH_3$ и добылъ аналогичнаго состава соединеніе для пиридина $TiCl_46C_5H_5N$. Далѣе провѣрены прежнія данныя относительно образованія сѣрнокислой соли титана $TiOSO_4$, получаемой раствореніемъ титановой кислоты въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Составъ гидрата $TiOSO_45H_2O$; получены двойныя соли $2K_2SO_43TiOSO_410H_2O$, $(NH_4)_2SO_4TiOSO_4H_2O$; наконецъ, описаны соли $TiO(COOK)_22H_2O$, $TiO(COONH_4)_2N_2O$ и соли винной кислоты состава $2R_2O2TiO_2.3C_4H_4O_5 + H_2O$, гдѣ R=K, Na, NH_4.

Мейеръ и Якоби изучали двойныя азотнокислыя соли церія и торія (R. I. Meyer u. R. Jacoby, Z. anorg. Ch. **27**, 359). Авторы получили новыя соединенія, частью повторили данныя другихъ авторовъ при полученіи слѣдующихъ солей:

1. $Ce(NO_3)_3OH.3H_2O$, 2. $K_3H_3Th(NO_3)_{10}4H_2O$, 3. $ThNH_4(NO_3)_55H_2O$ $ThNa(NO_3)_59H_2O$, $ThK.(NO_3)_5$ 9(?) H_2O, 4. $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, $CeK_2(NO_3)_6$, $CeRb_2(NO_3)_6$, $CeCs_2(NO_3)_6$, $CeMg(NO_3)_68H_2O$, $CeZn(NO_3)_68H_2O$, $CeNi(NO_3)_38H_2O$, $CeCo(NO_3)_68H_2O$, $CeMn(NO_3)_68H_2O$, $Th(NH_4)_2(NO_3)_6$, $ThK_2(NO_3)_6$ $ThRb_2(NO_3)_6$, $ThCs_2(NO_3)_6$, $ThMg(NO_3)_68H_2O$, $ThZn(NO_3)_68H_2O$, $Th.Ni(NO_3)_68H_2O$, $ThCo(NO_3)_68H_2O$, $ThMn(NO_3)_68H_2O$.

Марганцовая соль уксусной кислоты и марганцовые квасцы изучались Кристензеномъ (O. T. Christensen, Z. anorg. Chem. 27, 321).

Марганцовая соль уксусной кислоты $Mn(C_2H_3O_2)_3$ лучше всего получается, исходя изъ принципа автора для полученія солей трехатомнаго марганца, дѣйствіемъ вычисленнымъ количествомъ минеральнаго хамелеона на соль закиси марганца въ присутствіи избытка данной кислоты. Превращеніе для уксусной кислоты идетъ согласно схемѣ. $2KMnO_4 + 8Mn(C_2H_3O_2)_2 + 16C_2H_4O_2 = 10Mn(C_2H_3O_2)_3 + 2KC_2H_3O_2 + 8H_2O$. При дѣйствіи на уксусную соль сѣрнокислыми солями щелочныхъ металловъ въ присутствіи сѣрной кислоты получены квасцы рубидія $Mn_2(SO_4)_3Rb_2SO_424H_2O$ (коралловокрасный, мелкокристаллическій порошокъ), цезія $Mn_2(SO_4)_3Cs_2SO_424H_2O$ (краснаго цвѣта), калія и аммонія (также съ красной окраской).

Квасцы родія изучали Пиччини и Марини (A. Piccini u. L. Marini, Z. anorg. Ch. 27, 62). Квасцы образуются при смѣшеніи и кристаллизаціи сѣрнокислаго раствора желтой окиси родія и соотвѣтствующей сѣрнокислой щелочной соли. Наименьшей растворимостью отличаются квасцы цезія $Rh_2(SO_4)_3Cs_2SO_4 + 24H_2O$; получены также квасцы рубидія, аммонія, таллія. Способность къ образованію квасцовъ позволяетъ отдѣлить родій отъ иридія. При осажденіи ѣдкимъ кали раствора солей родія и иридія, осаждается окись родія и гидратъ двуокиси иридія. Прибавляя сѣрной кислоты и полученный растворъ смѣшивая съ сѣрноцезіевою солью удается получить квасцы родія, свободные отъ иридія.

Меликовъ и Казанецкій даютъ матеріалы для опредѣленія строенія фторованадіевыхъ соединеній (P. Melikoff u. P. Kasanezky, Z. anorg. Ch. 28, 242). Изъ хода окисленія фторованадіеваго соединенія VO_2F_2KF при помощи перекиси водорода, согласно авторамъ, слѣдуетъ заключить, что три атома фтора удерживаются въ молекулѣ вещества непосредственно ванадіемъ, и строеніе вышеуказанной соли должно быть представлено формулой

```
KO\     /F                                NH4O\     /F—F—NH4
   >V<—F   и строеніе аммоніевой соли            >V<—F
KO/     \F                                NH4O/     \F .
```

По вопросу о силикомолибденовыхъ соединеніяхъ Ашъ даетъ новые матеріалы (Z. anorg. Chem. 28, 273).

Если къ раствору кремненатріевой соли $Na_2SiO_39H_2O$ постепенно прибавлять молибденовой кислоты, то послѣдняя переходитъ въ растворъ. Изъ полученнаго раствора выдѣляются кристаллы, въ составѣ которыхъ

$$Na_2 : SO_2 : MoO_3 = 2 : 1 : 12$$

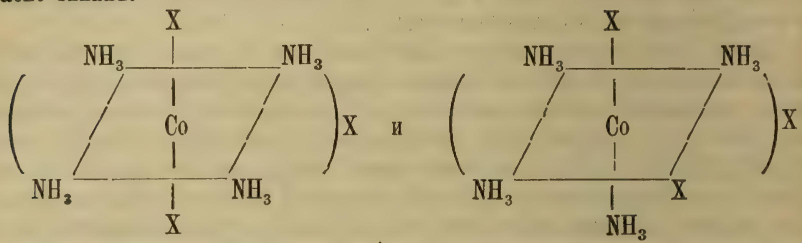
Исходя изъ соли натрія $2Na_2OSiO_212MoO_3$ авторъ приготовилъ слѣд. соли: $2K_2OSiO_2MoO_316H_2O$, $2MgO.SiO_212MoO_330H_2O$, $2BaOSiO_2.12MoO_324H_2O$, $2CaO.SiO_2MoO_324H_2O$, $2Ag_2O.SiO_212MoO_312H_2O$.

Кромѣ указаннаго типа солей является возможнымъ выдѣлить соли, соотвѣтствующія составу $1{,}5Na_2O.\ SiO_212MoO_317H_2O$.

Физико-химич. изученіе показало, что въ ряду этихъ двухъ типовъ солей кремневая и молибденовая кислоты образуютъ комплексный іонъ, и соли второго типа суть кислыя соли, по отношенію къ солямъ перваго типа.

Стереоизомерныя кобальтовыя соединенія изучаются Вернеромъ (A. Werner, Berl. Ber. **34**, 1705).

Дихлородиэтиленкобальтовыя соли $\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)X$ существуютъ въ двухъ изомерныхъ формахъ, которыя отличаются другъ отъ друга своими физическими свойствами: однѣ зеленыя, другія—фіолетовыя (празео- и віолеосоли); также извѣстно два ряда солей динитротетраминовыхъ $\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X$ (флаво и кроцеосоли). Оба ряда солей м. б. разсматриваемы, какъ стереоизомерные, согласно типамъ:



По первому типу (электроотрицательные элементы 1—6 мѣсто) построены празео и кроцеосоли, по второму типу (1—2 мѣсто) віолео и флавосоли.

По аналогіи съ динитротетраминовыми солями могутъ существовать два ряда дитетрадиэтилдіаминовыхъ кобальтовыхъ солей $\left((Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\en_2\end{matrix}\right)X$. Между различными способами полученія этихъ солей простѣйшимъ является дѣйствіе этилендіамина на каліевую соль $Co(NO_2)_6K_3$. Полученъ цѣлый рядъ изомерныхъ солей съ іономъ (внѣ скобокъ) NO_2, NO_3, Cl, Br, J, SO_4, $PtCl_4$, $PtCl_6$ и въ скобкахъ $\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\en_2\end{matrix}\right)$. Опытный матеріалъ по этому вопросу объ этилендіаминовыхъ соединеніяхъ дается работами А. Вернера и Гумфри (Werner u. Humprey, Ibid, 1719), А. Вернера (Ibid, 1733)—соединенія типа подобнаго $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$ и т. д., Вернера и Герба (A. Werner u. L. Gerb, Ibid. 1789).

Міолати и Беллучи изучали пентаплатинохлороводородную кислоту (Miolati u. Bellucci, Z. anorg. Chem. **26**, 209). Водный растворъ четыреххлористой платины согласно прежнимъ изслѣдованіямъ автора представляетъ растворъ двухосновной кислоты состава $H_2[PtCl_4(OH)_2]$; хлорная платина—была и есть единственный примѣръ хлористой соли, которая, вмѣсто того, чтобы электролитически диссоціировать въ водѣ, съ нею вступаетъ въ соединеніе. Міолати разсматривалъ эту тетраплатинохлороводородную кислоту, какъ промежуточный членъ ряда

$$H_2PtCl_6,\ H_2[PtCl_5OH],\ H_2[PtCl_4(OH)_2] \text{ и т. д. до } H_2[Pt(OH)_6].$$

Въ реферируемой статьѣ описывается полученіе и свойства пентаплатинохлороводородной кислоты $H_2[PtCl_5OH]$, т. е. еще одного промежуточнаго члена происходящаго на счетъ замѣщенія хлора въ обыкновенной платиновохлороводородной кислотѣ (гексакислотѣ) гидроксиломъ. Пентакислота получается нагрѣваніемъ гексакислоты при 100° въ разряженномъ пространствѣ въ присутствіи KOH, которое отнимаетъ HCl; получается краснобураго цвѣта вещество. Опредѣленіе электропроводности въ водномъ растворѣ и образованіе солей типа $M_2[PtCl_5OH]$ указываютъ двуосновную природу соли. Въ статьѣ о четырехбромистой платинѣ авторъ (Ibid. 222) доказываетъ, что также имѣетъ мѣсто образованіе въ водномъ растворѣ тетраплатинобромоводородной кислоты.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ИЗВЛЕЧЕНІЯ ИЗЪ ПЕРІОДИЧЕСКИХЪ ИЗДАНІЙ ПО ХИМІИ.

Протоколъ 102-го засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, происходившаго 31-го октября 1902 года.

Предсѣдательствуетъ *Вл. В. Марковниковъ*—предсѣдатель Отдѣленія. Присутствуютъ 16 членовъ и 10 постороннихъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія и отчетъ о дѣятельности Отдѣленія за 1901—1902 г. Происходятъ выборы предсѣдателя Отдѣленія химіи. Большинствомъ голосовъ (14 изъ 16) избирается Вл. В. Марковниковъ. Избираются въ члены Отдѣленія: Б. А. Солонина (предлагаютъ В. М. Горбенко и К. В. Сидоренко), М. Н. Поповъ, С. С. Наметкинъ и Н. А. Видманъ (предлагаютъ Н. И. Курсановъ и С. Н. Наумовъ). Въ цѣляхъ пополненія библіотеки постановлено обратиться къ химикамъ съ просьбой о высылкѣ въ библіотеку Отдѣленія диссертацій и другихъ работъ.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

А. П. Сабанѣевъ. 1) О циклическихъ изонитрилахъ. Изслѣдованіе этихъ соединеній, къ сожалѣнію пріостановленное на нѣсколько мѣсяцевъ, въ настоящее время дѣятельно возобновлено. Референтомъ представлено нѣсколько препаратовъ различныхъ амидиновъ и дитіоксаминовъ, полученныхъ исходя изъ орто и паратолуидина, α-нафтиламина и изобутиламина. Фенилдикарбиламинъ, кромѣ описанныхъ уже продуктовъ присоединенія, можетъ присоединять до 4 частицъ H_2S. По крайней мѣрѣ получена соль состава $C_8H_9NS_4K_4 = C_2NC_6H_5 + 4KHS$. Дѣйствіемъ воды изъ фенилдикарбиламина получается гликолевая кислота.

Вл. В. Марковниковъ: 2. О производныхъ циклогептана.

— 3. Объ изомеризаціи окисей олефиновъ въ алдегиды и кетоны.

Остальныя сообщенія: С. Н. Наумова отъ имени Н. Д. Зелинскаго и Л. А. Чугаева за недостаткомъ времени отложены до слѣдующаго засѣданія.

ОТЧЕТЪ

о дѣятельности Отдѣленія химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи за 1901—1902 г.

Въ отчетномъ году дѣлами Отдѣленія завѣдывали: предсѣдатель Отдѣленія — Вл. В. Марковниковъ, товарищъ предсѣдателя — Н. Я. Демьяновъ, секретарь—Н. И. Курсановъ, казначей—А. И. Россолимо до 2-го мая 1902 г. и С. Н. Наумовъ со 2-го мая 1902 г., библіотекарь—И. А. Цѣликовъ.

Въ началѣ отчетнаго года въ Отдѣленіи химіи числилось 96 членовъ. Въ теченіе года въ члены Отдѣленія избраны слѣдующія лица: Ал. Ал. Голгофскій, М. М. Аскнази, Е. И. Орловъ, И. Ф. Гуттъ, Л. Г. Якубъ, — окончившіе московскій университетъ и В. Р. Вильямсъ, инженеръ-технологъ. Въ настоящее время у Отдѣленія числится 102 члена.

Въ отчетномъ году Отдѣленіе химіи имѣло 7 засѣданій, на которыхъ сдѣланы слѣдующія 29 сообщеній:

Н. Я. Демьяновъ.—1. О дѣйствіи брома на метилтриметиленъ.

— 2. Дѣйствіе бромистаго водорода на нитроизобутилгликолъ.

— 3. Замѣтка объ отношеніи $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right> CH - CH_2J$ къ ѣдкому кали.

Н. Я. Демьяновъ отъ имени *Лушникова* и своего. 4. Объ углеводородѣ C_5H_8 и спиртѣ $C_5H_{10}O$.

И. В. Егоровъ—5. О дѣйствіи окисловъ азота на нѣкоторыя непредѣльныя кислоты.

В. С. Зерновъ—6. Объ α-іодпропіоновой кислотѣ.

Вл. В. Марковниковъ—7. О нѣкоторыхъ интересныхъ реакціяхъ синтезовъ, объясняемыхъ прямымъ присоединеніемъ.

— 8. Замѣчаніе по поводу послѣдней работы Залозецкаго и Фраша.

— 9. Объ α-метиладипиновой кислотѣ.

— 10. Объ ароматическихъ углеводородахъ грозненской нефти.

— 11. О нѣкоторыхъ производныхъ гептанафтена.

— 12. О дѣйствіи щавелевой кислоты на нѣкоторыя органическія вещества.

— 13. Примѣненіе теоріи взаимнаго вліянія атомовъ къ объясненію свойствъ трифенилметила.

— 14. Замѣтка о пинаконѣ изъ метилгексаметиленкетона.

В. В. Мечниковъ—15. Опытъ теоріи непрерывности состава химическихъ соединеній.

С. Н. Наумовъ отъ имени *Н. Д. Зелинскаго* и *М. С. Рождественскаго*—16. О циклическихъ кетоспиртахъ.

Н. И. Курсановъ отъ имени *Е. И. Орлова*—17. Окислительное дѣйствіе красной кровяной соли въ щелочной средѣ.

— 18. Іодированіе ализариновъ.

М. Н. Поповъ—19. Рефератъ по исторіи развитія теоріи строенія и послѣдующихъ теорій.

В. А. Смирновъ отъ имени *Вл. В. Марковникова* и своего.—20. О гептанафтеновыхъ оксикислотахъ.

А. С. Соломоновъ—21. Объ упругости и составѣ пара растворовъ солей въ водномъ спиртѣ.

Ф. М. Флавицкій—22. О новомъ методѣ аналитическихъ испытаній между твердыми веществами.

И. А. Цѣликовъ—23. О механизмѣ дегидратаціи ментола нѣкоторыми органическими кислотами.

Л. А. Чугаевъ—24. О различныхъ способахъ полученія ментена.

— 25. Замѣтка по поводу предполагаемаго бактеріальнаго населенія нефти.

— 26. О ксантогеновыхъ амидахъ.

— 27. О новомъ классѣ окрашенныхъ соединеній ксантогеноваго ряда.

— 28. Объ 1,10 дикетонахъ.

Л. Г. Якубъ—29. О значеніи работъ Франкланда по металлоорганическимъ соединеніямъ въ исторіи развитія химическихъ знаній.

Протоколы засѣданій печатались во второмъ отдѣлѣ Ж. Р. Х. Общ.

Состояніе библіотеки.

Состоитъ въ библіотекѣ книгъ 64 названія. Выписывались въ отчетномъ году слѣдующія періодическія изданія:

Berichte der deut. chemisch. Gesellschaft.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
Recueil de Travaux chimiques de Pays-Bas.
American chemical Journal.
Gazzetta chimica italiana.
Monatshefte für Chemie.
Chemiker Zeitung.
Chemische Zeitschrift.

Состояніе кассы.

Приходъ.

Къ началу отчетнаго года въ кассѣ состояло	171 р.	72 к.
Членскіе взносы	40 „	— „
Пособіе отъ Общества Л. Е. А. и Э.	150 „	— „
Продажа „Ломоносовскаго Сборника“	50 „	— „
Вл. В. Марковниковымъ возвращены изъ капитала Морецкаго Отдѣленію затраченные на печатаніе историческаго очерка химіи въ Московскомъ Университетѣ	434 „	99 „
Итого	873 р.	71 к.

Расходъ.

Телеграмма Бертло къ юбилею	11 р.	50 к.
На библіотеку	122 „	— „
Вознагражденіе служителямъ	10 „	— „
Почтовые и другіе мелкіе расходы	6 „	10 „
Итого	149 р.	60 к.

Къ 1-му октября 1902 г. въ кассѣ Отдѣленія состоитъ 724 р. 11 коп., составляющіе:

Капиталъ на изданіе книги о нефти	203 р.	4 к.
„ на другія изданія Отдѣленія	413 „	54 „
„ на текущіе расходы Отдѣленія	107 р.	53 к.

Секретарь *Н. Курсановъ*.

*

Теорія двойныхъ связей Тиле.

И. Левина.

Главная отличительная черта двойной связи, говоритъ Тиле (Lieb. Ann. **306**, 88)—ея способность къ присоединенію, не выражается съ достаточной ясностью ни въ ея названіи, ни въ изображающемъ ее символѣ „=“, напр. C=C, изъ которыхъ скорѣе слѣдовало бы сдѣлать выводъ о сравнительно большей прочности соединеній, содержащихъ двойныя связи, что, какъ извѣстно, идетъ совершенно въ разрѣзъ съ дѣйствительностью. Кромѣ того существуетъ рѣзкое коренное отличіе двухъ большихъ категорій непредѣльныхъ соединеній, производныхъ этилена въ жирномъ ряду и бензола въ ароматическомъ, котораго нельзя предсказать и объяснить на основаніи нашихъ современныхъ воззрѣній на двойную связь. Пришлось, поэтому, прибѣгнуть къ цѣлому ряду спеціальныхъ „бензольныхъ теорій“, изъ которыхъ, однако, ни одна не объясняетъ вполнѣ исчерпывающимъ образомъ особенностей, типичныхъ для бензола, нафталина и ихъ производныхъ.

Неудовлетворительность этихъ теорій происходитъ, по мнѣнію Тиле, оттого, что ученые, создавая бензольныя теоріи, не обращали достаточно вниманія на его характернѣйшую особенность—способность къ присоединеніямъ. До извѣстной степени объяснилъ это Байеръ [1]) въ своей извѣстной теоріи внутренней напряженности молекулъ при двойной и тройной связяхъ, но и эта теорія не въ состояніи объяснить явленія, наблюдаемаго при возстановленіи многократно непредѣльныхъ кислотъ, напр. муконовой и циннаменилакриловой, гдѣ вмѣсто первоначальныхъ двухъ двойныхъ связей образуется одна новая. Это указываетъ на то, что между смежными двойными связями, т. е. двойными связями системы —R=R—R=R—, которую мы имѣемъ въ вышеназванныхъ кислотахъ, должно существовать какое-то взаимодѣйствіе, заставляющее ихъ реагировать какъ цѣлое.

Первое указаніе на подобнаго рода взаимодѣйствіе можно усмотрѣть въ извѣстной гипотезѣ Кекуле, по которой двойныя связи бензольнаго ядра постоянно „осциллируютъ“ и мѣняются мѣстами. Но и она, не вытекая по необходимости изъ бензольной формулы, не удовлетворяетъ всѣмъ требованіямъ.

Для объясненія всей совокупности особенностей двойной связи, Тиле (Lieb. Ann. **306**, 89) и дѣлаетъ слѣдующее предположеніе. Въ такой связи вполнѣ насыщено только одно сродство, второе же только частью соединяется съ уже разъ соединеннымъ атомомъ, часть же его остается въ свободномъ видѣ у каждаго атома. Этотъ свободный остатокъ Тиле называетъ „парціальнымъ сродствомъ“ (Partialvalenz). Двойная связь у него, такимъ образомъ, изображается символами въ родѣ C=C, C=O, C=N и т. д., при чемъ онъ, изу-
⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮
чая свойства двойныхъ связей, разсматриваетъ не только соединенія между однородными атомами, напр. C=C, а и между разнородными. Рядъ точекъ изображаетъ свободную часть сродства. (Прим. Было бы на нашъ взглядъ правильнѣе, еслибъ Тиле изображалъ двойную связь слѣдующимъ образомъ:

[1]) Berl. Ber. **18**, 2277.

X—Y, такъ какъ такой символъ рельефнѣе выражалъ бы различіе между полнымъ насыщеніемъ одного сродства и только частичнымъ другого).

Если мы изобразимъ систему смежныхъ двойныхъ связей такимъ образомъ: C=C—C=C, то для насъ еще не станетъ понятнымъ, отчего водородъ, бромъ и т. д. присоединяются въ такой системѣ только на концахъ, образуя новую двойную связь, при чемъ получается группа HC—C=C—CH. Надо, поэтому, допустить, что разъ центральные атомы неспособны къ присоединеніямъ, то это объясняется тѣмъ, что у нихъ уже свободныхъ парціальныхъ сродствъ нѣтъ, т. е. что между ними произошло внутреннее насыщеніе, что Тиле и изображаетъ слѣдующимъ образомъ: C=C⌣C=C. Эту своеобразную двойную связь Тиле называетъ „пассивной“ (inactiv). Можно себѣ представить въ видѣ аналогіи, говоритъ онъ (Lieb. Ann. **306**, 89), что атомы, соединенные двойной связью, снабжены противоположными электрическими зарядами. При смежныхъ двойныхъ связяхъ должна поэтому произойти нейтрализація внутреннихъ зарядовъ: $\overset{+}{C}=\overset{-}{C}—\overset{+}{C}=\overset{-}{C} \longrightarrow \overset{+}{C}=C⌢C=\overset{-}{C}$. Такую систему смежныхъ двойныхъ связей съ нейтрализованными внутренними парціальными сродствами Тиле называетъ „сопряженной“ (conjugirt).

Когда къ концамъ такой системы присоединяется какая-нибудь частица, то у ея центральныхъ атомовъ должны освободиться тѣ части сродствъ, которыя раньше соединяли ихъ съ крайними атомами, вслѣдствіе чего пассивная, неспособная къ присоединеніямъ, двойная связь превращается въ обыкновенную, дающую такія реакціи, по схемѣ: C=C⌣C=C ⟶ C(H)—C=C—C(H).

Изложенныя до сихъ поръ гипотезы являются краеугольными камнями теоріи Тиле. Посмотримъ теперь, какъ онъ ихъ подробно развиваетъ и примѣняетъ, а затѣмъ укажемъ вкратцѣ на сдѣланныя противъ него возраженія.

Тиле указываетъ на то, что и до него уже нѣкоторые ученые допускали возможность свободнаго существованія не совсѣмъ исчерпанныхъ сродствъ.

Армстронгъ, напр., принимаетъ остаточныя сродства даже у атомовъ, соединенныхъ однимъ сродствомъ (Phil. Mag. **25**, 21; Chem. News. **53**, 229, 241, 253; Mon. Scient. [3], **15**, 1115). Точно также прибѣгаетъ къ нимъ и Нефъ (L. Ann. **298**, 204). Подтвержденіе правильности этого взгляда можно найти въ работахъ Томсена надъ теплотой образованія органическихъ соединеній. Онъ нашелъ (Zeit. phys. Chem. **1**, 204), что теплота образованія этиленовой связи меньше теплоты образованія двухъ простыхъ связей. Изъ этого слѣдуетъ, что на образованіе этого соединенія не ушла вся энергія соединившихся атомовъ, т. е. другими словами, что осталась еще часть свободнаго сродства— именно парціальное. Замѣтимъ мимоходомъ, что Тиле категорически предупреждаетъ отъ смѣшенія его взглядовъ съ давно уже признаннымъ и съ вѣрнымъ мнѣніемъ о возможности существованія свободныхъ *цѣлыхъ* сродствъ.

Можетъ быть, говоритъ онъ, во многихъ продуктахъ полимеризаціи соединившіяся частицы связаны именно парціальными сродствами, по схемѣ:

```
C·····      ·····C      C·····C
|      +    ||   ⟶     ||     ||  .
C·····      ·····C      C·····C
```

По такой схемѣ можно было бы себѣ представить строеніе метастирола, напр., и всѣхъ аналогичныхъ продуктовъ, такъ какъ въ соединеніяхъ, способныхъ къ полимеризаціи, всегда имѣется двойная связь. (Не надо при этомъ упустить изъ виду, что Тиле подводитъ подъ двойную связь и группы въ родѣ C=O, C≡N и т. д., которыя тоже отличаются способностью къ присоединеніямъ. Стоитъ при этомъ лишь вспомнить, напр., о присоединеніи этилата натрія къ кислотнымъ эфирамъ, т. е. къ группѣ C=O).

Переходя къ изученію реакцій *сопряженныхъ системъ двойныхъ связей*, Тиле указываетъ тѣ противорѣчія, на которыя наталкивались изслѣдователи этой области. Извѣстно, что группа C=C не возстановляется амальгамой натрія, карбонильная же группа кетоновъ и алдегидовъ легко присоединяетъ водородъ. Но при αβ-непредѣльныхъ кетонахъ, т. е. содержащихъ систему C=C—C=O, какъ будто наблюдается обратное—амальгама натрія сначала возстановляетъ углеродную двойную связь. Съ другой стороны наблюдается и значительное затрудненіе присоединенія брома къ αβ-непредѣльнымъ кислотамъ. Коричная кисл. напр., присоединяетъ бромъ гораздо легче, чѣмъ фенилизокротоновая кислота.

Совсѣмъ другое происходитъ при возстановленіи системы C=C—C=C. Муконовая кислота (COOH—CH=CH—CH=CH—COOH) и пипериновая кисл. $\left(C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!>CH_2\right).CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH\right)$ и т. д. не даютъ при этомъ, какъ доказали Байеръ и Фиттигъ, кислотъ съ одной возстановленной двойной связью, напр., Δ_1, а образуютъ кислоты съ новой двойной связью Δ_2, т е. изъ RCH=CH—CH=CH—COOH мы получили не $RCH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, а $R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH$.

Гипотеза парціальныхъ сродствъ объясняетъ всѣ эти мнимыя странности. Возьмемъ какой-нибудь конкретный примѣръ, напр., бензилъ $C_6H_5COCOC_6H_5$, въ которомъ мы имѣемъ систему $\overset{1}{O}{=}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{=}\overset{4}{O}$. По теоріи парціальныхъ сродствъ присоединеніе водорода при возстановленіи должно имѣть мѣсто при конечныхъ атомахъ системы, занимающихъ положеніе 1,4, т. е. у атомовъ кислорода. Прежде всего долженъ получиться гликолъ, который путемъ интрамолекулярной перегруппировки перейдетъ въ бензоинъ. Реакція происходитъ по схемѣ:

$$\begin{array}{c}C_6H_5\\|\\C{=}O\cdots\\(|\\C{=}O\cdots\\|\\C_6H_5\end{array}\longrightarrow\begin{array}{c}C_6H_5\\|\\\cdots C{-}OH\\||\\\cdots C{-}OH\\|\\C_6H_5\end{array}\longrightarrow\begin{array}{c}C_6H_5\\|\\\cdots C{=}O\cdots\\|\\CHOH\\|\\C_6H_5\end{array}.$$

Превращеніе промежуточнаго гликола въ кетонъ должно произойти вслѣдствіе извѣстнаго правила Эрленмейера, по которому гидроксильная группа непостоянна рядомъ съ двойной связью. Промежуточный продуктъ, поэтому, неуловимъ, но если вести возстановленіе въ присутствіи уксуснаго ангидрида и крѣпкой сѣрной кислоты, какъ это сдѣлалъ Тиле (Lieb. Ann. **306**, 142), то на самомъ дѣлѣ получаются ацетильныя производныя обѣихъ возможныхъ стереохимическихъ модификацій этого гликола. Этимъ изслѣдованіемъ блестяще доказано основное положеніе парціальныхъ сродствъ.

......

Между прочимъ, доказанное Тиле экспериментально образованіе промежуточнаго гликола при возстановленіи бензила подтверждаетъ правильность толкованія, даннаго Клингеромъ (Berl. Ber. **24**, 1268) для образованія изобензила при дѣйствіи амальгамы натрія на хлористый бензоилъ въ влажномъ эфирѣ. Реакція происходитъ тамъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | & & | & & | \\ COCl & & CO & & C-OH & & C-O-COC_6H_5 \\ | & \rightarrow & | & \rightarrow & \| & \rightarrow & \| \\ COCl & & CO & & C-OH & & C-O-COC_6H_5 \\ | & & | & & | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 \end{matrix}.$$

Разсмотримъ теперь соединеніе, въ которое входитъ систета $C{=}C{-}C{=}O$, напр. бензилиденацетонъ $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$. Такъ какъ мы имѣемъ тутъ двѣ смежныя двойныя связи, то свободныя парціальныя сродства центральныхъ атомовъ должны взаимно нейтрализоваться и формулу бензилиденацетона надо писать по Тиле

$$C_6H_5-\underset{1}{CH}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{C}(CH_3)=\underset{4}{O}.$$

При возстановленіи водородъ, слѣдовательно, присоединится къ C и O, занимающимъ положеніе 1,4 и мы получимъ соединеніе

$$C_6H_5-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{CH_3}{C}-OH,$$

а такъ какъ гидроксильная группа неустойчива рядомъ съ двойной связью, то должно произойти перемѣщеніе въ изомерный кетонъ, т. е. бензилацетонъ $C_6H_5CH_2CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$. Такимъ образомъ непринужденно объяснено казавшееся аномаліей болѣе легкое, сравнительно съ карбонильной группой, возстановленіе углеродной двойной связи въ αβ-непредѣльныхъ кетонахъ.

Теоріей Тиле объясняются и наблюденія Гарріеса (Lieb. Ann. **296**, 295), по которымъ при возстановленіи αβ непредѣльныхъ кетоновъ можно получить предѣльные дикетоны по схемѣ:

$$\begin{matrix} & C_6H_5 & & C_6H_5 & & & C_6H_5 & & C_6H_5 & \\ & | & & | & & & | & & | & \\ & CH & & CH & & & CH & - & CH & \\ & \| & + & \| & \rightarrow & & | & & | & \\ & CH & & CH & & & CH_2 & & CH_2 & \\ & | & & | & & & | & & | & \\ H_3C- & CO & & CO & -CH_3 & CH_3- & CO & & CO & -CH_3 \end{matrix}.$$

Гарріесъ при этомъ замѣтилъ, что обѣ молекулы всегда соединяются у β-углеродовъ. По старымъ воззрѣніямъ нѣтъ никакого основанія объяснить, по-

чему связь частицъ не можетъ имѣть мѣста и у α-углеродовъ. Теорія же парціальныхъ сродствъ слѣдующимъ образомъ мотивируетъ ходъ реакціи. Въ первой стадіи процесса къ такому кетону, напр. къ бензилиденацетону I

```
          C6H5              C6H5
          |                 |
          CH····            CH—
I.        ||         II.    |
          CH             ···CH
          (|                ||
   H3C—C=O···            ···C<CH3
                               OH
```

присоединяется только одинъ атомъ водорода. Естественно, что онъ соединится съ кислородомъ, такъ какъ H съ O соединяется, конечно, гораздо легче, чѣмъ съ C. Мы такимъ образомъ получимъ промежуточное соединеніе II.

Эта частица можетъ либо присоединить еще одинъ атомъ водорода и образовать бензилацетонъ, либо соединиться съ подобной себѣ молекулой, въ какомъ случаѣ и произойдетъ слѣдующая реакція:

```
  C6H5        C6H5          C6H5                C6H5
  |           |             |                   |
  CH—       —CH             CH—————————————————CH
  |           |             |                   |
···CH   +  ···CH    →    ···CH               ···CH        →
  ||          ||            ||                  ||
···C—CH3   ···CCH3      ····C                ····C
  |           |         OH/   \CH3           OH/   \CH3
  OH          OH

            C6H5         C6H5
            |            |
            CH ————————— CH
            |            |
    →       CH2          CH2     .
            |            |
            C            C
          O//:\CH3     O//:\CH3
          :            :
```

Очевидно, что разъ въ такой системѣ присоединеніе водорода должно произойти по теоріи Тиле въ 1,4, то эти двѣ частицы могутъ соединиться только у β-углеродовъ.

Переходя къ изученію возстановленія непредѣльныхъ кислотъ мы увидимъ, что мнѣніе Байера (Lieb. Ann. **269**, 171), по которому карбоксильная группа дѣйствуетъ направляющимъ образомъ (dirigirend) на водородъ, должно быть понято въ болѣе буквальномъ смыслѣ, чѣмъ это можно было бы предполагать.

Карбоксильная группа, какъ извѣстно, только въ рѣдкихъ случаяхъ проявляетъ свою способность къ присоединеніямъ, напр. соединяясь съ этилатомъ натрія, въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ водородомъ, напр. при переходѣ C_6H_5COOH въ C_6H_5CHO, но въ непредѣльныхъ кислотахъ типа C=C—C=C—COOH при-

соединеніе водорода при дѣйствіи амальгамы натрія происходитъ легко. По теоріи Тиле, кислоты эти должны быть изображены въ слѣдующемъ видѣ:

$$X-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}\frown\underset{H}{C}=C\frown\underset{OH}{C}=O.$$

Такъ какъ свободныя парціальныя сродства имѣются только у крайнихъ атомовъ системы, то водородъ къ нимъ и направится. Мы тогда получимъ соединеніе $X-CH_2-CH=CH\frown CH=C<^{OH}_{OH}$, которое, конечно, немедленно же перейдетъ въ $XCH_2-CH=CH-CH_2-C\langle^{O}_{OH}$, т. е. въ βγ-непредѣльную кислоту. Этимъ разсужденіемъ просто объясняется, отчего муконовая кислота и ей подобныя даютъ при возстановленіи βγ-непредѣльныя кислоты.

Изъ теоріи парціальныхъ сродствъ вытекаетъ, что αβ-непредѣльныя кислоты должны обладать меньшей теплотой сгоранія, чѣмъ βγ-непредѣльныя, такъ какъ въ первыхъ меньше свободныхъ сродствъ, чѣмъ во вторыхъ, какъ это видно изъ схемъ: αβ $C-C=C\frown C=O$ и βγ $C=C-C-C=O$. И дѣйствительно по изслѣдованіямъ Штомана (Zeitschrift phys. Chem. **10**, 417) теплота сгоранія Δ_1-дигидромуконовой кислоты равняется 629,1 кал., теплота же сгоранія Δ_2-дигидромуконовой кислоты равняется 629,4. Разница хотя и очень незначительная, но она соотвѣтствуетъ ожиданіямъ теоріи. Болѣе очевидна зависимость теплоты сгоранія отъ количества парціальныхъ сродствъ напримѣръ дигидротерефталевыхъ кислотъ.

$\Delta^{(trans)}_{2,5}$

```
          H
          |
          C—C<OH
         /  \  O
       HC    CH
       ||    ||
       HC    CH
         \  /
          C——C<O
          |     OH
          H
```

имѣетъ ихъ восемь—ея теплота сгоранія 845,4 кал.

$\Delta_{1,5}$

```
       OH
        >C=O
       C
      // \\
    HC     CH
    ||     |
    HC     CH2
      \   /
       CH
       |
       C<O
         OH
```

насчитываетъ ихъ шесть и ея теплота сгоранія 842,7 кал., наконецъ

$$\Delta_{1,4}\quad \begin{array}{c} C=C\langle^{O\cdots}_{OH} \\ H_2C \quad CH\cdots \\ HC \quad CH_2 \\ C \\ \| \\ C\langle^{O\cdots}_{OH} \end{array}$$

имѣетъ всего 4 свободныхъ парціальныхъ сродства и ея теплота сгоранія равняется 836,1 кал. (Данныя эти заимствованы изъ работы Штомана. J. pract. Chemie [2], **43**, 3, 538).

Совершенно аналогично возстановленію одноосновныхъ кислотъ происходитъ и гидрогенизація многоосновныхъ, напр. фумаровой и малеиновой, съ той только разницей, что у послѣднихъ водородъ находитъ у обоихъ концовъ системы атомы кислорода, вслѣдствіе чего возстановленіе происходитъ гораздо легче, чѣмъ тамъ, гдѣ ему надо присоединиться къ углероду. Напр.

$$\begin{array}{l} HC=C\langle^{O\cdots}_{OH} \\ \| \\ HC=C\langle^{OH}_{O\cdots} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC=C<^{OH}_{OH} \\ \| \\ HC=C<^{OH}_{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}.$$

Вотъ почему кислоты подобнаго строенія возстановляются легче кротоновой кислоты.

Присоединеніе галоидоводородовъ, галоидовъ и т. д. происходитъ, конечно, по той же схемѣ, по которой присоединяется и водородъ, т. е. и тутъ присоединеніе происходитъ у крайнихъ членовъ системы, такъ какъ только у нихъ имѣются свободныя парціальныя сродства. Если мы имѣемъ систему $\dot{C}=C=C=\dot{O}$, то очевидно, что водородъ вступающаго въ реакцію галоидоводорода соединится съ кислородомъ, галоидъ же съ углеродомъ. При реакціи HCl съ кротоновой кислотой, напр., мы имѣемъ

$$CH_3-\overset{H}{\underset{\vdots}{C}}=\underset{H}{C}=C=\dot{O} + HCl = CH_2-\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-\overset{H}{C}-C\langle^{OH}_{OH} \rightarrow CH_3-\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-CH_2-COOH,$$

т. е. получится β-хлорозамѣщенная кислота. Мы, такимъ образомъ, находимъ очень изящное объясненіе того, что при присоединеніи галоидоводородовъ къ αβ-непредѣльнымъ кислотамъ всегда получаются β-галоидозамѣщенныя производныя. До сихъ поръ старались объяснить это тѣмъ, что Cl, Br, J, OH и т. д. болѣе отрицательны, чѣмъ водородъ, почему они и отталкиваются карбоксильной группой какъ можно дальше, слѣдовательно, идутъ къ β-углероду. Но это объясненіе опровергается тѣмъ, что и положительная амидная группа NH_2 тоже занимаетъ мѣсто у β-углерода. По теоріи же Тиле, это противорѣчіе устра-

няется, такъ какъ присоединенiе HNH_2 ничѣмъ не отличается по своему механизму отъ присоединенiя HCl и т. д.

Бываютъ, однако, случаи, когда сопряженныя двойныя связи реагируютъ и независимо другъ отъ друга. Это происходитъ тогда, когда присоединяющiеся элементы обладаютъ несравненно большимъ сродствомъ къ элементамъ, составляющимъ одну двойную связь, чѣмъ къ атомамъ другой. Напр., присоединяясь къ системѣ $C{=}C{-}C{=}O$, галоиды, конечно, вступятъ въ реакцiю съ углеродомъ, а не съ кислородомъ. Подобное же мы находимъ и при присоединенiи синильной кислоты къ непредѣльнымъ алдегидамъ, гдѣ мы всегда получаемъ непредѣльные оксинитрилы, гдѣ въ реакцiи, слѣдовательно, принимаетъ участiе только карбонильная группа алдегида.

Какъ на очевидное исключенiе изъ выводимаго имъ правила, Тиле самъ указываетъ на реакцiю присоединенiя синильной кислоты къ циннамилиденмалоновой кислотѣ. Онъ разсчитывалъ получить δ-цiанистое производное, по реакцiи

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{-}CH{=}C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_5{-}\underset{}{\overset{CN}{\overset{|}{C}H}}{-}CH{=}CH{-}CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix},$$

а изъ нея, путемъ омыленiя и возстановленiя, α-фениладипиновую кислоту, но на самомъ дѣлѣ онъ получилъ послѣ всѣхъ этихъ операцiй (Lieb. Ann. **306**, 261) фенилэтилянтарную кислоту $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{COOH}{\overset{|}{C}H}{-}\overset{COOH}{\overset{|}{C}H_2}$, изъ чего слѣдуетъ, что присоединенiе цiанистаго водорода имѣло мѣсто у $\alpha\beta$-двойной связи и дало $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}\overset{CN}{\overset{|}{C}H}{-}\overset{COOH}{\overset{|}{C}H}{-}COOH$, которое подъ конецъ и дало фенилэтилянтарную кислоту. Тиле говоритъ, что въ виду очень плохого выхода при этой реакцiи можно предположить, что отчасти присоединенiе происходило и въ ожидаемомъ имъ смыслѣ, но что ему не удалось изолировать соотвѣтствующихъ продуктовъ.

Если допустить, что пассивная двойная связь въ сопряженной системѣ также мѣшаетъ свободному вращенiю атомовъ, какъ и обыкновенная, то можно еще ожидать многихъ случаевъ изомерiй, до сихъ поръ еще не обнаруженныхъ, и наоборотъ можетъ быть, что этимъ объясняется существованiе непонятныхъ до сихъ поръ модификацiй. Извѣстно, что существуютъ четыре видоизмѣненiя коричной кислоты, хотя по теорiи не слѣдовало ожидать больше двухъ. Можетъ быть, что они обнаружены именно вслѣдствiе того, что пассивная двойная связь $C{=}C$ и $C{=}O$ парализуетъ или затрудняетъ свободное вращенiе карбоксильныхъ группъ и мы получаемъ слѣдующiя формы:

$$\text{I)}\ \begin{matrix}HC{-}C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\ \|\\ HC{-}C_6H_5\end{matrix},\quad \text{II)}\ \begin{matrix}HC{-}C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\\ \|\\ HC{-}C_6H_5\end{matrix},\quad \text{III)}\ \begin{matrix}HC{-}C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\ \|\\ C_6H_5{-}C{-}H\end{matrix}\quad \text{и IV)}\ \begin{matrix}HC{-}C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\\ \|\\ C_6H_5{-}C{-}H\end{matrix}$$

Мы до сихъ поръ старались доказать, что сопряженныя двойныя связи реагируютъ какъ цѣлое и присоединяютъ въ 1,4. Должно, слѣдовательно, наблюдаться и обратное, т. е. отщепленiе присоединенныхъ элементовъ должно

опять привести къ первоначальной системѣ R=R—R=R. Это и происходитъ на самомъ дѣлѣ. Дибромиды кислотъ дибензалпропіоновой (Thiele u. Mayr, Lieb. Ann. **306**, 176) $C_6H_5-CH(Br)-C(COOH)=CH-CH(Br)-C_6H_5$ и фенилциннаменилакриловой к. (Thiele u. Rössner, ibid, 201) $C_6H_5-CBr(COOH)-CH=CH-CH(Br)-C_6H_5$ легко возстановляются цинковой пылью и ледянымъ уксусомъ въ первоначальныя кислоты, изъ которыхъ они были получены. Отсюда слѣдуетъ, что правило, по которому галоиды могутъ быть отщеплены безъ замѣщенія другими элементами тогда, когда они находятся у сосѣднихъ атомовъ, дожно быть распространено и на тѣ случаи, когда между галоидозамѣщенными атомами углерода заключена двойная связь или рядъ таковыхъ, напр. $CBr-CH=CH-CBr \rightarrow C=CH-CH=C$ или $CBr-CH=CH-CH=CH-CBr \rightarrow C=CH-CH=CH-CH=C$. Точно также удалось и отщепленіе бромистаго водорода изъ вышеупомянутаго дибромида фенилциннаменилакриловой кислоты, при чемъ получилась фенилбромциннаменилакриловая кислота $C_6H_5-C(COOH)=CH-CH=CBr-C_6H_5$ (Lieb. Ann. **306**, 215), а изъ лактона кислоты $C_6H_5-CH(Br)-C(COOH)=CH-CHBr-C_6H_5$ при дѣйствіи соды на лактонъ бензалфенилкротоновой кислоты (ibid. **306**, 182) $C_6H_5-CH=C-CH=C-C_6H_5$ (с мостикомъ $CO-O$ между атомами C).

Въ замкнутыхъ соединеніяхъ подобныя отщепленія водорода уже давно извѣстны, напр. выдѣленіе водорода изъ дигидроколлидиндикарбоноваго эфира (Гантцшъ, Lieb. Ann. **215**, 1) по реакціи:

$$
\begin{array}{ccc}
 & NH & \\
H_3C & & CH_3 \\
RO_2C & & COOR \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\; - H_2 = \;
\begin{array}{ccc}
 & N & \\
H_3C & & CH_3 \\
ROOC & & COOR \\
 & C & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
.
$$

Такъ какъ эта реакція хорошо объясняется теоріей Тиле, то нѣтъ никакого основанія предполагать, основываясь на этомъ выдѣленіи водорода, существованіе пара-связи въ пиридинѣ. Точно также объясняется и переходъ $\Delta_{2,5}$-дигидротерефталеваго эфира въ терефталевый:

$$
\begin{array}{c} HCOOR \\ \text{(кольцо)} \\ HCOOR \end{array}
\rightarrow
\begin{array}{c} COOR \\ \text{(кольцо)} \\ COOR \end{array}
.
$$

Скрещенныя двойныя связи (gekreuzte). Бываютъ случаи, когда сопряженныя три (или больше) двойныя связи не образуютъ непрерывной цѣпи, а расположены по схемѣ: $R_1=R_2-\overset{R_5=R_6}{\overset{|}{R_3}}=R_4$. Средняя двойная связь $R_3=R_4$ занимаетъ одинаковое положеніе по отношенію къ $R_1=R_2$ и $R_5=R_6$, слѣдовательно образуетъ съ каждой изъ нихъ сопряженную систему двойныхъ связей. Надо, поэтому, ожидать, что парціальное сродство у R_3 соединится какъ съ парціальнымъ сродствомъ R_2, такъ и съ R_5, а такъ какъ R_3 не можетъ въ одно и то же время насытить и то и другое, то у R_2 и R_5 должны еще остаться небольшіе остатки свободныхъ сродствъ. Мы докажемъ справедливость этого мнѣнія при разсмотрѣніи ароматическихъ соединеній. Теперь же возьмемъ въ качествѣ конкретнаго примѣра для такого случая дибензалпропіоновую кислоту $C_6H_5-CH=\overset{COOH}{\overset{|}{C}}-CH=CHC_6H_5$ или по формулировкѣ Тиле:

$$C_6H_5-\underset{1}{CH}=\underset{2}{C}\frown\underset{3}{\overset{\overset{4}{HC}-C_6H_5}{\overset{\|}{C}}}\frown\underset{5}{\overset{\diagup OH}{C}}=\underset{6}{O}\;.$$

Мы въ ней имѣемъ системы $\underset{1}{C}=\underset{2}{C}\frown\underset{3}{\overset{C_4}{\overset{\|}{C}}}$ и $\underset{3}{\overset{{}_4C}{\overset{\|}{C}}}\frown\underset{5}{C}=\underset{6}{O}$.

Ходъ реакціи въ этихъ случаяхъ будетъ зависѣть отъ характера реагирующихъ тѣлъ. Бромъ, конечно, присоединится къ системѣ 1, 2, 3, 4 и образуетъ дибромидъ въ 1, 4, т. е. $C_6H_5CHBr-CH=\overset{COOH}{\overset{|}{C}}-CHBr-C_6H_5$. Это соединеніи и удалося получить (Thiele u. Mayr, L. An. **306**, 176—197). Въ виду же того, что у C_2 должна еще остаться свободная часть сродства вслѣдствіе того, что C_3 еще соединенъ съ C_5, то слѣдуетъ предвидѣть и образованіе 1,2-дибромида $C_6H_5\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-\overset{Br}{\overset{|}{CH}}-\overset{COOH}{\overset{|}{CH}}=CHC_6H_5$. Это соединеніе изолировать не удалось, но есть очень основательные мотивы предполагать, что оно образуется, но сейчасъ же разлагается, выдѣляя HBr.

Если же мы будемъ дѣйствовать на эту кислоту водородомъ, то онъ, конечно, присоединится къ системѣ, въ которой есть атомъ кислорода, т. е. къ 4, 3, 5, 6. По схемѣ возстановленія такой системы, уже нѣсколько разъ изложенной нами, мы должны изъ $C_6H_5-\underset{1}{CH}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{\overset{\overset{4}{HCC_6H_5}}{\overset{\|}{C}}}-\underset{5\diagdown OH}{C}=\overset{6}{O}$ получить кислоту $C_6H_5-CH=CH-\overset{CH_2COOH}{\overset{|}{CH}}-COOH$. Въ этомъ случаѣ остающаяся двойная связь не

мѣняетъ своего положенія, какъ это наблюдается въ муконовой кислотѣ. Опытъ подтверждаетъ вполнѣ это предсказаніе (Thiele u. Meisenheimer, ibid. 306, 225). Объясненія, которыя до сихъ поръ давались для возстановленія непредѣльныхъ кислотъ, не дали бы возможности предсказать хода реакціи въ этомъ случаѣ.

Точно такимъ же образомъ объясняется и возстановленіе $\Delta_{1,5}$-дигидро-терефталевой кислоты въ Δ_2-тетрагидрофталевую: [формула: кольцо с COOH сверху и снизу → кольцо с COOH сверху и снизу]

Тиле пытается объяснить помощью своей теоріи и подвижность, которую пріобрѣтаетъ водородъ, находящійся въ сосѣдствѣ съ какой-нибудь двойной связью, т. е. въ системѣ HR—R=R. Вліяніе карбонильной группы въ этомъ отношеніи уже давно извѣстно по многочисленнымъ примѣрамъ, напр. въ ацетоуксусномъ эфирѣ и т. д., относительно же этиленовой связи это было ясно доказано только сравнительно недавно, напр. Генрихомъ, доказавшимъ (Berl. Ber. 31, 2103), что метиленовая группа глюконоваго эфира $COOR—CH=CH—CH_2—COOR$ легко метилируется, что объясняется совмѣстнымъ вліяніемъ этиленовой связи и карбоксильной группы. Подобнымъ же воздѣйствіемъ слѣдуетъ объяснить и то, что фенилизокротоновая кислота $C_6H_5CH=CHCH_2COOH$ гораздо легче даетъ реакцію Перкина, чѣмъ уксусная (Lieb. Ann. 303, 217). Объясненіе Тиле заключается въ слѣдующемъ предположеніи: въ системѣ ···C=O··· (с OH под C) или HCH$_2$ (с ···C=O··· над ним) часть парціальнаго сродства углерода соединяется или съ кислородомъ гидроксильной группы, или съ углеродомъ метиленоваго остатка. Послѣдній такимъ образомъ не вполнѣ насыщаетъ связаннаго съ нимъ водорода, что и дѣлаетъ его болѣе способнымъ къ реакціямъ.

(Окончаніе слѣдуетъ).

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

Томъ XXXIV.

ЧАСТЬ ФИЗИЧЕСКАЯ

ИЗДАНА ПОДЪ РЕДАКЦІЕЮ

И. И. Боргмана, а послѣ него **Н. Булгакова.**

Корректуру держалъ Е. Роговскій.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демакова, Новый пер., д. № 7.
1902.



ОГЛАВЛЕНІЕ

ПЕРВАГО ОТДѢЛА XXIV-ГО ТОМА

ФИЗИЧЕСКОЙ ЧАСТИ.

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Вліяніе степени гладкости или поверхностной плотности тѣла на его электрическую разность прикосновенія. (Электризація пыли).

Н. А. Гезехусъ.

§ 1. Поводы къ дальнѣйшему изслѣдованію вопроса.

Въ статьѣ *«Объ электризаціи и твердости»* (Ж. Ф. Х. Общ. 1900 г.) представленъ, такъ сказать, общій планъ изучаемой области электрическихъ явленій при треніи и соприкосновеніи тѣлъ. Теперь предстоитъ разработка деталей. Одна изъ подробностей, касающихся даннаго вопроса, именно о вліяніи нагрѣванія, уже разсмотрѣна въ предыдущей статьѣ. Результаты получились вполнѣ подходящіе къ общему плану. Настоящая же статья посвящается всецѣло вопросу о вліяніи поверхностной плотности.

Относительно этого вопроса имѣются пока только нѣкоторыя отрывочныя свѣдѣнія. Въ литературѣ мнѣ удалось найти указанія только относительно стекла, фосфора и свинца; именно, гладкія ихъ поверхности + сравнительно съ шероховатыми. Сюда же можно причислить результаты опытовъ Беккереля съ металлическими опилками, скатывающимися съ наклонной пластинки того же металла; оказалось, что пластинка +, а опилки —. Той же причинѣ неравенства поверхностныхъ плотностей, какъ я въ томъ увѣренъ, надо приписать образованіе двухъ родовъ электричества при распластываніи слюды (Becquerel), гипса или простой карты. (Маскаръ, въ своемъ курсѣ L'électricité statique, полагаетъ, что причина этого явленія заключается въ образующейся разности температуры. Онъ говоритъ тамъ, между прочимъ, вообще, что «подобныя явленія вызвали значительное число наблюденій, часто противорѣчивыхъ и не связанныхъ между собою общимъ закономъ»). Слѣдуетъ упомянуть еще о ре-

зультатахъ опытовъ Пелля (Pellat 1880—81. См. Handbuch der Physik. Winkelmann. III. 119). Онъ нашелъ именно, что одинъ и тотъ же металлъ въ состоянiи болѣе твердомъ вмѣстѣ съ тѣмъ и болѣе положителенъ. Такъ, напр., относительно золота онъ получилъ между прочимъ, слѣдующiя электрическiя разности:

	Zn	*Сталь*	*Fe*	*Cu*	*Pt*
Мягкiй. .	0·85	0·29	0·29	0·14	— 0·03 (вольтъ).
Твердый .	1·08	0·44	0·38	0·22	+ 0·06

Эрскинъ Мёррей (Philos. Mag. 1898. Статья лорда Кельвина) обратилъ, между прочимъ, вниманiе на влiянiе способа шлифовки металла на его разность потенцiаловъ прикосновенiя. Напр., для цинка, соскобленнаго и отшлифованнаго стеклянной шкуркой, получилось относительно позолоченной мѣди + 0·70 вольтъ; когда же цинкъ постепенно обработывался стальнымъ напилкомъ, то разность потенцiаловъ получалась послѣдовательно равною 0·94, 1·00, 1·02 вольтъ; при вторичномъ скобленiи и шлифовкѣ стеклянной бумагой опять получилось 0·7 вольтъ.

На влiянiе состоянiя поверхности, шлифовки, кривизны и т. д. указывалъ также Маiорана (Majorana. См. Beibl. zu d. Ann. d. Ph. 1900, S. 1306).

Наконецъ, къ этому надо прибавить еще нѣсколько опытовъ, произведенныхъ мною вмѣстѣ съ Н. Н. Георгiевскимъ надъ эбонитомъ и деревомъ. (Ж. Ф. Х. О. 1900).

Хотя на основанiи этихъ собранныхъ данныхъ и было нами сдѣлано общее заключенiе о влiянiи поверхностной плотности, но для того, чтобы окончательно установить общiй законъ и притомъ очевидно одинъ изъ основныхъ законовъ электризацiи, который не могъ бы вызвать ни сомнѣнiй, ни возраженiй, всего этого, пожалуй, было бы недостаточно. Вотъ причина, заставившая меня вмѣстѣ съ Н. Н. Георгiевскимъ приступить къ новымъ изслѣдованiямъ по данному вопросу; другой побудительной причиной явилось то, что на умъ приходили нѣкоторыя слѣдствiя изъ сдѣланнаго нами общаго вывода, интересныя и сами по себѣ и которыя требовалось подтвердить, какъ, напр., объ электризацiи пыли, о причинѣ свѣченiя нѣкоторыхъ ударяемыхъ другъ о друга тѣлъ.

§ 2. Новые опыты и общiй выводъ.

Изъ металловъ подвергнуты были изслѣдованiю *Zn*, *Fe*, *Cu*, находящiеся довольно далеко одинъ отъ другого въ вольтовомъ ряду;

Zn въ началѣ его, *Fe* въ срединѣ и *Cu* почти въ концѣ. Были изготовлены по двѣ круглыя плитки изъ каждаго изъ этихъ металловъ, причемъ поверхности ихъ попеременно подвергались или шлифовкѣ помощью такъ называемаго синяго камня (довольно грубой, съ замѣтными царапинами) или полировкѣ посредствомъ вѣнской извести, причемъ поверхность получалась гладкая, зеркальная, или, наконецъ, вытравленію сѣрной кислотой, дѣлавшей поверхность матовой.

Вотъ результаты:

1) *Zn*. Плитка № 1 — слабо (Обѣ шлифо-	—(сильнѣе)
» № 2 + » ваны пемзой).	Полирована + »
№ 1 Полирована 0 (почти)	+ (сильно)
№ 2 » 0 »	шлифована — »

Одна половина той же поверхности плитки № 2 отшлифована камнемъ, а другая половина отполирована вѣнской известью. Приэтомъ получилось:

№ 1 +	— (слабо)
№ 2 шлифов. часть —	Полиров. часть + »

Затѣмъ обѣ плитки снова отполированы; оказалось:

№ 1 + очень слабо (1—2 д.).
№ 2 — » » »

Когда же поверхность плитки № 1 была вытравлена сѣрной кислотой, причемъ стала матовой, то послѣ промывки и просушки получилась:

№ 1 матовая — (30 д.).
№ 2 гладкая + »

(Такіе опыты были повторены нѣсколько разъ).

2) *Fe*. Пластинка электролитическаго желѣза, съ одной стороны матовая, съ другой гладкая.

Fe (матовая пов.) 0	(гладкая пов.) +
Ni » » 0	» » —

3) *Cu*. № 1 шлифов. + (слабо)	полиров. + (сильно)	—(слабо)
№ 2 нешлиф. — »	» — »	полиров. + »
№ 1 » + »	» — (слабо)	
№ 2 шлифов. — »	» + »	

Итакъ во всѣхъ случаяхъ болѣе гладкая поверхность металла вмѣстѣ съ тѣмъ и болѣе положительная.

(Замѣтимъ здѣсь кстати, что для правильнаго опредѣленія разности потенціаловъ между металлическими дисками требовалось

снимать одинъ изъ нихъ съ другого такъ, чтобы они оставались параллельными другъ другу. Для достиженія такой параллельности передвиженія въ нашихъ опытахъ мы пользовались или вѣсами Роберваля или параллелограмными вѣсами съ одной чашкой).

Относительно тѣлъ неметаллическихъ получилось то же самое, какъ и для металловъ, какъ это и надо было ожидать на основаніи прежнихъ опытовъ. Такъ, напримѣръ:

4) *Гипсъ* гладкій +, а шероховатый —.

(Кусокъ гипса былъ распиленъ перпендикулярно направленію его слоевъ; такимъ образомъ и получились два гипсовыхъ столбика съ гладкими и шероховатыми площадками). И твердость, опредѣленная по ширинѣ царапины (помощью алмаза) оказалась на первой, гладкой (||) поверхности гипса больше, чѣмъ на второй (⊥); именно, подъ микроскопомъ получилось для ширины царапины || менѣе 10, а ⊥ около 10—15 нѣкоторыхъ произвольныхъ дѣленій.

5) *Наждачная бумага* мелкая оказалась + при треніи съ болѣе крупной шкуркой, которая была при этомъ —. (Вслѣдствіе того, что поверхностная плотность первой больше, чѣмъ второй).

6) *Различные сорта дерева*. Испытаны были слѣдующіе сорты дерева, которые и расположены здѣсь въ порядкѣ ихъ взаимной электризаціи отъ + къ —: *букъ бѣлый*, *яблоня*, *ольха*, *береза*, *дубъ*, *сосна*, *пальма*, *кедръ*, *орѣхъ американскій*, *сандальное дерево*, *кипарисъ*.

Оказалось, во-первыхъ, во всѣхъ случаяхъ для каждаго рода дерева отдѣльно, что поверхность дощечки, параллельная волокнамъ, всегда + относительно поверхности, перпендикулярной къ волокнамъ, какъ это было найдено и раньше. Итакъ дерево || волокнамъ +, а ⊥ —. (Причемъ первая поверхность вообще болѣе гладкая и плотная, чѣмъ вторая).

Во-вторыхъ, что касается вышеприведеннаго ряда, то вообще, какъ и для діэлектриковъ, наиболѣе электрически положительные члены его вмѣстѣ съ тѣмъ и наиболѣе твердые. О твердости испытуемой дощечки заключалось по ширинѣ, опредѣляемой подъ микроскопомъ, черточки, нацарапанной или алмазомъ въ приборѣ Н. Н. Лямина или стальнымъ рѣзцомъ дѣлительной машины; чѣмъ тверже матеріалъ, тѣмъ тоньше должна бы быть царапина. Весьма удобный способъ этотъ оказался однако для нашей цѣли довольно грубоватымъ; края царапины выходили большею частью недостаточно рѣзко очерченными, иногда съ зазубринами, что затрудняло измѣреніе ширины, которая, кромѣ того, оказывалась различною въ зависимости

отъ направленія волоконъ и отъ освѣщенія: падалъ ли свѣтъ вдоль царапины или сбоку. Результаты получались, поэтому, не совсѣмъ удовлетворительные. Нѣкоторое несогласіе однако получилось только для среднихъ членовъ ряда (ольха, береза, дубъ); для крайнихъ же членовъ данныя оказались такими, какія и ожидались. Такъ, напр., помощью алмаза получились, какъ среднія изъ нѣсколькихъ опредѣленій, какъ вдоль, такъ и поперекъ волоконъ, слѣдующія ширины царапинъ: букъ 6·5, яблоня 8, орѣхъ 9, кипарисъ 10 (для дуба же— около 10, а должно бы быть меньше). При помощи рѣзца: букъ 9·2, ольха 11, кипарисъ 14·4 (для березы 6·2). Кажущіяся отступленія отъ общаго правила могутъ быть въ данномъ случаѣ объяснены неодинаковою сухостью испытанныхъ дощечекъ.

Непосредственные опыты дѣйствительно показали, что большая или меньшая сырость дерева значительно вліяетъ на электрическія его свойства. Такъ изъ опытовъ съ друмя брусками кипариса оказалось, что при слабомъ треніи № 1 +, № 2 — (20—40 дѣленій). Брусокъ № 1 положенъ рядомъ съ сосудомъ съ водою подъ стеклянный колоколъ. Черезъ 3 часа оказалось № 1 +, № 2 — (40—50 д.).

Болѣе влажный брусокъ, слѣдовательно, сдѣлался болѣе положительнымъ, какъ это и должно быть, такъ какъ вода сильно положительна сравнительно съ деревомъ.

Подобное же дали опыты съ пробками: въ началѣ № 1 +, № 2 — (20—30 д.). Пробка № 2 смочена, затѣмъ высушена съ поверхности пропускной бумагой: № 1 —, № 2 + (30 — 40 д.). № 1 смочена и просушена: № 1 +, № 2 — (20 — 30 д.).

На этомъ основаніи, если положить, напримѣръ, что въ опытахъ съ различными сортами дерева береза была сравнительно очень суха, то сразу несогласіе устраняется.

7) Вата гигроскопическая, стеклянная и обыкновенная хлопчатобумажная. При установленіи закона соотвѣтствія между электризаціей прикосновенія и твердостью тѣлъ (1900) должно было, разумѣется, броситься въ глаза, что многія тѣла, считающіяся весьма мягкими, какъ шерсть (лисій хвостъ между прочимъ, сукно), вата и т. п., электризуются между тѣмъ сильно положительно относительно смолы, эбонита и т. д., тогда какъ для діэлектриковъ это, повидимому, должно бы быть какъ разъ наоборотъ (мягкія діэлектрики вообще отрицательны въ сравненіи съ твердыми). Легко видѣть, однако, что въ данныхъ случаяхъ нѣтъ никакого противорѣчія съ общимъ выводомъ. Въ самомъ дѣлѣ, разсмотримъ для примѣра условія электризованія стеклянной ваты отно-

сительно сплошной стеклянной массы. Вата эта вѣдь состоитъ изъ тонкихъ стеклянныхъ нитей, поверхностное натяженіе которыхъ, по всей вѣроятности, вслѣдствіе именно ихъ тонины, должно быть больше и даже, можетъ быть, много больше, чѣмъ у сплошной массы стекла. Нити эти сами по себѣ, каждая отдѣльно, должны бы поэтому электризоваться положительно при соприкосновеніи съ пластинкой того же матеріала. Но, съ другой стороны, вата, составляющая совокупность такихъ нитей, представляетъ вмѣстѣ съ тѣмъ тѣло малой поверхностной плотности, почему она должна электризоваться отрицательно относительной сплошной массы, какъ это слѣдуетъ изъ всего здѣсь раньше разсмотрѣннаго. Это на самомъ дѣлѣ такъ и есть. Въ изслѣдованномъ нами ряду тѣлъ между стекломъ и стеклянной ватой помѣщаются еще пять другихъ тѣлъ; именно:

+ *стекло*, *фарфоръ*, *простая вата*, *слюда*, *исландскій шпатъ*, *сукно*, *стеклянная вата* —.

Изъ этого ряда мы видимъ, между прочимъ, что стеклянная вата отрицательна относительно простой ваты, а эта послѣдняя, какъ показалъ опытъ, отрицательна по отношенію къ гигроскопической ватѣ, которая оказалась вообще однимъ изъ сильно положительныхъ тѣлъ, положительнѣе даже стекла. Такъ, при нашихъ изслѣдованіяхъ получилось:

+ *кварцъ*, *аметистъ*, *гигроскопическая вата*, *лисій мѣхъ*, *плавиковый шпатъ*, *каменная соль*, *стекло* —.

Гигроскопическая вата поэтому можетъ съ выгодой замѣнить классическій лисій хвостъ для натиранія электрофора и сукно для электризованія эбонитовой палочки. Она имѣетъ еще то преимущество, что не подвержена порчи отъ моли и ее всегда и вездѣ можно достать.

Подобными же свойствами, какъ вата, обладаетъ и губка; не смотря на ея кажущуюся мягкость, она все-таки положительнѣе, напр., бумаги, гипса, дерева, металловъ и т. д., хотя и отрицательнѣе ваты.

8) Сопоставленіе результатовъ. Кромѣ упомянутыхъ выше тѣлъ, было испытано еще много другихъ, всего числомъ до 65. Всѣ вообще изслѣдованные твердыя тѣла размѣщаются въ два электровозбудительныхъ ряда, діэлектриковъ и проводниковъ, согласно степенямъ ихъ твердости, какъ это установлено было въ предыдущей работѣ *«объ электризаціи и твердости»* (1900); именно въ ряду діэлектриковъ наиболѣе положительные изъ нихъ тѣ, кото-

рые обладаютъ и наибольшею твердостью (алмазъ, топазъ), тогда какъ для металловъ какъ разъ наоборотъ, болѣе твердые изъ нихъ вмѣстѣ съ тѣмъ наиболѣе отрицательные (платина, палладій, сѣрный колчеданъ).

Попадаются, правда, какъ бы и нѣкоторыя исключенія, но объяснены они могутъ быть на основаніи тѣхъ же общихъ положеній; это просто болѣе сложные случаи вліянія примѣси, влажности, слѣдовъ другихъ тѣлъ и т. п. Такъ, напримѣръ, каменная соль въ электровозбудительномъ ряду оказалась между плавиковымъ шпатомъ и стекломъ, тогда какъ по твердости она стоитъ ниже обоихъ этихъ тѣлъ (именно, ширина царапины алмазомъ на стеклѣ 4, на слюдѣ 7, на каменной соли 7—8). Причина такого несоотвѣтствія навѣрное заключается въ сильной гигроскопичности соли; вода же, какъ мы знаемъ, положительнѣе стекла. Вліяніе въ такомъ именно смыслѣ сырости или влажности мы уже видѣли на деревѣ и пробкѣ. Не на надлежащемъ мѣстѣ въ ряду оказались также селенъ, мѣлъ и воскъ. Селенъ оказался, противъ ожиданія, сильно отрицательнымъ (только одинъ талькъ отрицательнѣе его); между тѣмъ, ширина царапины на немъ получалась такая же, какъ и для слюды (7). Это произошло вѣроятно отъ того, что поверхность палочки литого селена была не вполнѣ гладкая и ровная; не смотря на блескъ, поверхность казалась какою-то ноздреватою. Что касается мѣла и воска, то ихъ несовсѣмъ правильное положеніе въ ряду, можетъ быть просто объяснено тѣмъ, что при касаніи или треніи они оставляютъ слѣдъ на другихъ тѣлахъ и, слѣдовательно, мы имѣемъ здѣсь дѣло не съ разными тѣлами, а съ однимъ тѣломъ и его слоемъ. Поэтому эти послѣднія исключенія не только опровергаютъ, но напротивъ скорѣе подтверждаютъ то положеніе, которое составляетъ предметъ настоящей статьи—вліяніе поверхностной плотности. Они просто составляютъ слѣдствіе этого положенія, которое заслуживаетъ отдѣльнаго разсмотрѣнія и къ которому мы далѣе поэтому вернемся. Теперь же мы соберемъ и сопоставимъ всѣ полученные въ этомъ изслѣдованіи результаты.

Изслѣдованные нами тѣла могутъ быть расположены въ слѣдующіе два ряда: I діэлектриковъ и полупроводниковъ и II металловъ.

I. *Діэлектрики и полупроводники.*

(+)	1. Кварцъ.	5. Плавиковый шпатъ.
	2. Аметистъ.	6. Каменная соль.
	3. Гигроскопическая вата.	7. Стекло.
	4. Лисій хвостъ.	8. Фарфоръ.

9. Простая вата.
10. Слюда.
11. Исландскій шпатъ.
12. Сукно.
13. Вата стеклянная.
14. Кость.
15. Мраморъ (черный и бѣлый).
16. Губка.
17. Фильтровальная бумага.
18. Селенитъ.
19. Гипсъ.
20. Разные сорта дерева (въ указанномъ выше порядкѣ).
21. Почтовая и писчая бумага.
22. Теллуръ.
23. Пробка.
24. Шеллакъ.
25. Воскъ желтый.
26. Графитъ.
27. Уголь.
28. Резина бѣлая.
29. Мѣлъ и пемза.
30. Сѣра.
31. Канифоль.
32. Парафинъ.
33. Воскъ бѣлый.
34. Церезинъ.
35. Эбонитъ.
36. Сахаръ.
37. Резина черная.
38. Селенъ.
(—) 39. Талькъ.

II. *Металлы.*

(+) 1. Магній.
2. Алюминій.
3. Цинкъ.
4. Никкель.
5. Желѣзо.
6. Кобальтъ.
7. Мѣдь.
8. Платина.
(—) 9. Сѣрный колчеданъ.

Магній въ ряду I помѣщается между № 13 и 14.

Алюминій и цинкъ между 21 и 22.

Затѣмъ между *мѣдью и платиной* приходится въ I ряду пробка (23) и шеллакъ (24).

Одинъ взглядъ на таблицу прямо показываетъ, что въ ряду I въ началѣ помѣщаются болѣе твердыя, а въ концѣ болѣе мягкія тѣла (за упомянутыми и объясненными вкратцѣ исключеніями), а въ ряду II наоборотъ: самый мягкій изъ изслѣдованныхъ металловъ, магній, находится въ самомъ началѣ (ширины царапинъ для магнія 9·8, для цинка 7·5 и для желѣза 6·4).

Присоединяя сюда еще ряды тѣлъ, полученные другими наблюдателями, между прочимъ, результаты недавнихъ опытовъ Г. Э. Пфлаума [1]) при помощи его электроскопа съ безвоздушнымъ пространствомъ, мы будемъ имѣть огромное число изслѣдованныхъ тѣлъ, какъ твердыхъ, такъ и жидкихъ, которыя подтверждаютъ высказанное положеніе о вліяніи твердости и поверхностнаго натяженія. Нѣкоторыя несогласія между результатами различныхъ наблюдателей и отступленія отъ общаго правила въ этихъ многочисленныхъ рядахъ могутъ быть объяснены побочными обстоятельствами, какъ

---

[1]) Вѣстникъ Оп. Физ. и Элем. Матем. 1901 г., № 290, 36.

мы видѣли, вліяніемъ гигроскопичности тѣлъ, примѣсями, пылью, образующейся при треніи, липкостью иныхъ тѣлъ и т. д. Чтобы не оставалось ни малѣйшаго сомнѣнія въ правильности объясненія, мы теперь займемся отдѣльно подробнымъ разсмотрѣніемъ этихъ послѣднихъ вліяній.

§ 3. Слѣдствіе 1. Вліяніе липкости и распыляемости тѣлъ.

Если коснуться воскомъ другого какого-либо тѣла и затѣмъ отнять его, то на тѣлѣ всегда останется тонкій слой воска, какъ бы ни было слабо прикосновеніе; этого слоя иногда и не видно, но существованіе его обнаруживаетъ запахъ воска (особенно желтаго, сильно пахучаго), который долго сохраняется на тѣлѣ. То же самое и съ мѣломъ, напримѣръ, всегда отъ прикосновенія его остается на другомъ тѣлѣ слѣдъ мѣловой пыли. Въ такихъ случаяхъ, слѣдовательно, при отрываніи липкаго или распыляющагося тѣла отъ другого, мы имѣемъ собственно соприкосновеніе не между разнородными тѣлами, а съ однимъ и тѣмъ же тѣломъ, отъ котораго отдѣляется тонкій слой его, сравнительно меньшей поверхностной плотности. Но изъ предыдущаго мы знаемъ, что при этомъ меньшей поверхностной плотности всегда соотвѣтствуетъ отрицательный знакъ электризаціи, почему само тѣло относительно отдѣлившагося отъ него слоя должно быть наэлектризовано положительно; слѣдовательно, липкія или распыляющіяся тѣла должны по отношенію къ другимъ тѣламъ, на которыхъ при соприкосновеніи они оставляютъ свой слѣдъ, обнаруживать сравнительно бóльшую положительную электризацію, чѣмъ это соотвѣтствуетъ ихъ дѣйствительному соприкосновенію, когда при отрываніи ихъ не оставалось бы на другихъ тѣлахъ никакого посторонняго имъ поверхностнаго слоя. Можно отсюда заключить еще, что чѣмъ больше будетъ такой прилипшей къ тѣлу примѣси, тѣмъ больше будетъ и отступленіе отъ нормальной электризаціи двухъ данныхъ разнородныхъ тѣлъ. Все это на самомъ дѣлѣ вполнѣ и подтверждается. Такъ, напримѣръ, опыты съ желтымъ воскомъ показали, между прочимъ, что при первомъ прикосновеніи его къ диску, вылитому изъ Менделѣевской замазки (канифоль съ нѣкоторыми примѣсями) *воскъ электризовался* —, а дискъ +; при послѣдующихъ же соприкосновеніяхъ обратно: воскъ +, а дискъ —. Взятъ новый дискъ; опять сначала дискъ +, а воскъ —; затѣмъ послѣ нѣсколькихъ прикосновеній обратно: дискъ —, а воскъ +; черезъ нѣсколько минутъ,

когда оба тѣла были положены отдѣльно одно отъ другого, послѣ какъ бы отдыха ихъ, снова при первомъ прикосновеніи ихъ оказалось: дискъ +, воскъ —. Тонкій слой воска на дискѣ за это время успѣлъ, слѣдовательно, самъ собою исчезнуть. Воскъ оказывался + даже и относительно стекла, когда на стеклѣ послѣ нѣсколькихъ прикосновеній или натираній оставался замѣтный слѣдъ воска. Когда очень тонкій слой воска былъ осажденъ на стеклѣ изъ раствора желтаго воска въ эфирѣ, то получилось то же самое—кусокъ воска получался + относительно осажденнаго на стеклѣ своего слоя. Бѣлый воскъ, какъ менѣе липкій, оказался болѣе отрицательнымъ вообще, чѣмъ желтый. Такъ, желтый воскъ въ ряду I (§ 2) находится подъ № 25, а бѣлый подъ № 33, не смотря на то, что послѣдній немного тверже (ширина царапины 157) перваго (166).

При соприкосновеніи оказалось: бѣлый воскъ —, парафинъ +.
При натираніи: бѣлый воскъ +, парафинъ —.

Вліяніе липкости такимъ образомъ обнаруживается въ ожидавшемся направленіи.

Для распыляющихся тѣлъ, оставляющихъ свой слѣдъ на другихъ тѣлахъ, получились тѣ же результаты.
Такъ, при взаимномъ прикосновеніи: бѣлый мраморъ +, мѣлъ —; а при натираніи обратно: мѣлъ +, мраморъ —.

Такъ же оказалась и морская пѣнка + относительно сѣры и даже стекла; но при этомъ и на сѣрѣ и на стеклѣ оставался замѣтный слой пыли.

Вотъ еще примѣръ: наждачная бумага + относительно эбонита; но при полировкѣ эбонита на наждачной бумагѣ, когда на послѣдней получилась плотная эбонитовая пыль, пластинка эбонита оказалась +, а бумага, покрытая пылью, была —.

Итакъ, можно считать вполнѣ доказаннымъ, что на порядокъ расположенія тѣлъ въ электровозбудительномъ ряду могутъ оказать вліяніе при треніи, кромѣ нагрѣванія трущихся поверхностей, также и другія побочныя обстоятельства—прилипаніе и распыленіе и притомъ въ вполнѣ опредѣленномъ, предвидѣнномъ заранѣе направленіи.

§ 4. Слѣдствіе 2. Электризація пыли.

На основаніи предыдущаго, мы можемъ предвидѣть непосредственно, что пыль, сносимая какимъ-либо образомъ съ поверхности тѣла и состоящая изъ частичекъ этого же тѣла, должна быть наэлектризована отрицательно. Это заключеніе дѣйствительно и под-

твердилось многими опытами. Испытаны были въ этомъ отношеніи парафинъ, Менделѣевская замазка, стекло, мраморъ, графитъ, мѣлъ, селенитъ, кипарисъ, пробка, мѣдь и цинкъ. Кусокъ испытуемаго тѣла раздроблялся какимъ-либо образомъ (молоткомъ, ножемъ и т. п.) и затѣмъ какъ самое тѣло, такъ и порошокъ проведеніемъ черезъ пламя разъэлектризовались, что удостовѣрялось электрометромъ; послѣ этого порошокъ насыпался кучкой на край тѣла, которое наклонялось постепенно на столько, чтобы порошокъ сталъ скатываться вдоль всей его поверхности и падать въ металлическую чашку, соединенную съ электрометромъ. *Во всѣхъ случаяхъ порошокъ или пыль оказывались наэлектризованными —, а поверхность самого тѣла +.* Иногда электризація при такихъ условіяхъ получалась очень значительная. При сдуваніи съ поверхности тѣла его собственной пыли получились тѣ же результаты.

По поводу отдѣльныхъ опытовъ достаточно упомянуть для примѣра только о томъ, что особенно рѣзко электризація обнаруживалась при скатываніи, а также и при сдуваніи помощью мѣховъ, толченнаго порошка съ гладкой мраморной плитки; такъ же хорошо удается опытъ съ толченымъ стекломъ и стеклянной пластинкой. Такіе опыты удобны для лекціонныхъ демонстрацій. Обратимъ еще вниманіе на опыты съ графитомъ. При скольженіи графитоваго порошка съ грубой, шероховатой графитовой плитки оказалось: порошокъ —, а плитка +, но слабо. Можно было думать, что на гладкой плиткѣ электризація получилась бы значительнѣе. Это такъ и вышло; когда поверхность графитовой плитки была выстрогана ровнѣе, то и разность потенціаловъ между нею и скатывающимся съ нея порошкомъ получилась гораздо больше. Были между прочимъ произведены опыты съ мѣдью и цинкомъ и ихъ опилками, мелкими и крупными. Какъ это уже было замѣчено Беккерелемъ, скользящія опилки электризуются относительно соотвѣтственнаго металла отрицательно; наши опыты и съ мелкими и съ крупными опилками подтвердили этотъ результатъ опытовъ Беккереля, стоявшій до сихъ поръ совершенно особнякомъ, не связанный съ другими фактами и остававшійся безъ объясненія, почему и мало упоминаемый и мало извѣстный.

Послѣ же нашихъ опытовъ съ различными тѣлами, и проводящими и непроводящими электричество, мы въ правѣ считать тотъ выводъ, что отдѣленныя отъ какого-либо тѣла стружки, опилки, порошокъ, пыль электризуются отрицательно относительно самого тѣла, какъ прямое слѣдствіе общаго закона о вліяніи поверхностной плотности.

На основаніи изложеннаго объ электризаціи пыли сами собою объясняются нѣкоторыя явленія, встрѣчающіяся прямо въ природѣ.

Такъ, напримѣръ, давно замѣчено вліяніе вѣтра и пыли на напряженность и знакъ атмосфернаго электричества. По этому вопросу въ статьѣ С. Г. Егорова (Метеорологическій Вѣстникъ, 1901 г.) «*Электрическое поле земного шара*», представляющей сводъ всего, что намъ извѣстно по настоящее время объ атмосферномъ электричествѣ, говорится слѣдующее: «Присутствіе пыли въ нижнихъ слояхъ воздуха понижаетъ напряженіе поля и даже нерѣдко дѣлаетъ его отрицательнымъ; по всей вѣроятности пыль, поднимаясь съ поверхности земли, переноситъ отрицательный зарядъ послѣдней въ воздухъ. Возмущенія въ электрическомъ полѣ атмосферы, наблюдаемыя при сильномъ вѣтрѣ, могутъ быть также объяснены пылью, снѣгомъ, во время снѣжныхъ метелей подымаемомъ вѣтромъ съ поверхности земли; по всей вѣроятности здѣсь играетъ роль и электризація отъ тренія». Но вообще, «что касается возмущеній въ нормальномъ электрическомъ полѣ, то здѣсь много еще остается неяснымъ и неизслѣдованнымъ».

Достаточной и постоянной причиной отрицательной электризаціи пыли (въ частности и снѣга) въ такихъ случаяхъ, какъ мы знаемъ теперь, является прикосновеніе и треніе ея о ту поверхность, отъ которой она отрывается, а не случайное треніе о другія тѣла, воздухъ, напримѣръ, и не индукція, и не отрицательное электричество самой земли, какъ это предполагалось до сихъ поръ.

Прибавимъ еще къ предыдущимъ результатамъ замѣченный Ленаромъ фактъ, что вблизи водопадовъ въ воздухѣ имѣется свободное отрицательное электричество; это показываетъ намъ, что отрывающіяся отъ массы воды и трущіяся о ея поверхность брызги заряжаются отрицательно и что, слѣдовательно, выводъ нашъ объ электризаціи пыли можетъ быть распространенъ и на жидкія тѣла.

На сколько сильна можетъ быть иногда электризація пыли при сильномъ вѣтрѣ, въ этомъ можно убѣдиться изъ интереснаго описанія знаменитаго Вернера Сименса такой электрической пыльной бури, которой онъ былъ свидѣтелемъ на вершинѣ Хеопсовой пирамиды весной 1859 года. (См. «*Мои Воспоминанія*». В. ф. Сименса. Перев. Паппе. 1893 г., стр. 127—129). «Пыль въ пустынѣ поднялась такая, что она казалась бѣлымъ туманомъ и совершенно скрыла отъ насъ землю. Пыль поднималась все выше, и черезъ нѣкоторое время окружила со всѣхъ сторонъ даже вершину пирамиды, на которой я стоялъ вмѣстѣ съ нашими десятью инженерами. При этомъ

слышался какой-то странный шумъ и свистъ, который не могъ происходить отъ вѣтра. Одинъ изъ арабовъ обратилъ мое вниманіе на то, что когда онъ поднимаетъ надъ головой палецъ, раздается рѣзкій, пѣвучій звукъ, а какъ только онъ опускаетъ руку, звукъ прекращается. Я самъ убѣдился въ этомъ, когда поднялъ палецъ надъ своей головой; вмѣстѣ съ тѣмъ я почувствовалъ въ пальцѣ нѣчто вродѣ укола. Что мы имѣли здѣсь дѣло не съ чѣмъ инымъ, какъ съ электрическимъ явленіемъ, прямо явствовало изъ того, что, когда мы хотѣли выпить вино изъ бутылки, получался слабый электрическій ударъ. Обернувъ мокрой бумагой такую еще не опорожненную и обложенную у горлышка металломъ бутылку, я получилъ лейденскую банку, которая сильно заряжалась, когда ее держали высоко надъ головой. Изъ нея можно было извлекать тогда съ большимъ трескомъ искры, длиною почти въ 1 с. м. Это несомнѣнно подтверждало электрическія свойства вѣтра пустыни, которыя уже прежде наблюдались путешественниками».

Итакъ, электризацію пыли, и именно отрицательную, надо считать общимъ явленіемъ. Вѣроятно и электризація, наблюдаемая при вулканическихъ изверженіяхъ, частью, по крайней мѣрѣ, если не всецѣло, обусловливается тою же причиною.

§ 5. Слѣдствіе 3. Свѣченіе ударяемыхъ или раскалываемыхъ тѣлъ.

Если ударять другъ о друга два куска кварца, то въ темнотѣ замѣчается очень явственное свѣченіе ихъ. Если въ темной комнатѣ грызть сахаръ, то во рту появляется слабый свѣтъ. Чѣмъ же обусловливается такое свѣченіе?—Предположить сразу объ электрическихъ дѣйствіяхъ въ такихъ случаяхъ не представлялось, повидимому, возможнымъ, такъ какъ при раскалываніи и ударѣ мы имѣемъ здѣсь дѣло съ однимъ и тѣмъ же тѣломъ, а не съ разнородными тѣлами. Одинъ опытъ могъ рѣшить этотъ вопросъ. Изъ опыта же оказалось, что дѣйствительно причина свѣченія въ данныхъ случаяхъ заключается въ электризаціи.

Электрометръ показалъ, что свѣтившіеся при ударѣ другъ о друга два куска кварца наэлектризованы оба положительно. Когда же удары производились вблизи пластинки или надъ металлической тарелкой, соединенными съ электрометромъ, то электризація обнаруживалась отрицательная, причемъ на тарелкѣ можно было замѣтить тонкій слой пыли. Опытъ былъ повторенъ съ другими двумя большими кусками кварца, ярко свѣтившимися при ударѣ. Резуль-

таты тѣ же—оба куска +, а пыль —; при простомъ же треніи 0. Подобныя же свѣченіе и электризацію удавалось обнаружить и съ сахаромъ и съ сѣрнымъ колчеданомъ.

§ 6. Заключеніе.

Въ статьѣ *«объ электризаціи и твердости»* было высказано предположеніе, что электрическая разность прикосновенія должна обусловливаться двумя причинами: 1) іонодиссоціирущей способностью тѣлъ и 2) поверхностною плотностью ихъ, вліяніе которой въ сущности можетъ быть сведено, впрочемъ, къ первой причинѣ.

Въ слѣдующей затѣмъ работѣ о вліяніи температуры на электрическую разность прикосновенія была выставлена на видъ главнымъ образомъ первая причина, которая выразилась, между прочимъ, въ двойной перемѣнѣ знака электризаціи при постепенномъ возрастаніи температуры одного изъ двухъ тѣлъ, приводившихся на мгновеніе во взаимное соприкосновеніе.

Въ настоящемъ же изслѣдованіи подтверждены опытомъ нѣкоторыя слѣдствія, прямо вытекающія изъ второй причины.

ПРОТОКОЛЪ

199 (249)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества.

20-го ноября 1901 года.

Предсѣдательствуетъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій.

1. Читается протоколъ предыдущаго засѣданія.

2. Ѳ. Ѳ. Петрушевскій сообщаетъ Собранію, что коммиссія для составленія правилъ Физическаго Отдѣленія выработала проектъ ихъ, который отлитографированъ и подлежитъ разсмотрѣнію. Необходимо избрать коммиссію, которая окончательно разработала бы этотъ проектъ правилъ.

3. Собраніе приступаетъ къ выбору коммиссіи для разсмотрѣнія проекта правилъ. Избранными оказались: Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, Н. Г. Егоровъ, В. В. Лермантовъ, С. И. Покровскій, Е. А. Роговскій, Н. А. Гезехусъ, И. И. Боргманъ, О. Д. Хвольсонъ, В. В. Скобельцынъ, А. Л. Гершунъ, А. Л. Соколовскій, Ф. Н. Индриксонъ, В. К. Лебединскій и Г. А. Любославскій.

4. По предложенію Ѳ. Ѳ. Петрушевскаго, Собраніе избираетъ членовъ ревизіонной коммиссіи. Избраны: Н. А. Гезехусъ, Н. Г. Егоровъ и В. В. Скобельцынъ.

5. Н. А. Гезехусъ дѣлаетъ сообщеніе—«О сравненіи электровозбудительныхъ рядовъ прикосновенія и тренія».

Замѣчаніе сдѣлалъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій.

Статья напечатана въ журналѣ Общества за 1901 г. № 9.

6. В. В. Николаевъ дѣлаетъ сообщеніе—«Объ электростатическомъ полѣ вокругъ проводниковъ тока» и демонстрируетъ на опытѣ явленія электростатическаго притяженія проводниковъ съ токомъ.

А. Л. Гершунъ приводитъ вычисленіе силы электростатическаго притяженія въ данномъ случаѣ.

7. В. В. Николаевъ дѣлаетъ сообщеніе—«О накаливаніи металлическихъ паровъ при электролизѣ».

8. А. Л. Гершунъ дѣлаетъ сообщеніе — «Замѣтка относительно дѣйствія выпрямленнаго перемѣннаго тока». Статья будетъ напечатана въ журналѣ «Электричество».

9. В. В. Лермантовъ демонстрируетъ приборъ Гикса для показанія сохраненія количества движенія.

Замѣтка В. В. Лермантова будетъ напечатана въ журналѣ Общества.

10. А. Л. Гершунъ демонстрируетъ фотометръ системы Жолли, сдѣланный фирмою «Оптическій заводъ Фосъ» въ Варшавѣ.

11. Дѣлопроизводитель сообщаетъ о желаніи поступить въ число членовъ Отдѣленія Дм. С. Рождественскаго, окончившаго курсъ Спб. Университета (рекомендуютъ В. В. Лермантовъ, А. Л. Гершунъ и Ф. Н. Индриксонъ) и Н. А. Орлова, ассистента по каѳедрѣ физики въ Военно-Медицинской Академіи (рекомендуютъ Н. Г. Егоровъ, С. Я. Терешинъ и А. Л. Гершунъ).

12. Въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги и брошюры:

1) F. Goppelsroeder. Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen mit dem Schlusskapitel: das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen.

2) Гезехусъ. Радіометръ Крукса съ катодными лучами.

3) Гезехусъ. Шаровидныя и пламенообразныя молніи.

4) Гезехусъ. Замѣтка объ остаточномъ свѣченіи молніи

5) Гезехусъ. Электрическое пламя и шаровидная молнія.

6) Гезехусъ. Измѣрительные приборы, Оптика и Теплота.

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Къ вопросу о нарушеніи симметріи перемѣннаго тока.

В. Миткевича.

(Докладъ въ засѣданіи секціи физики XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей 28 декабря 1901 г).

1) Въ настоящей статьѣ я намѣренъ коснуться вопроса о нарушеніи симметріи перемѣннаго тока при прохожденіи его чрезъ газообразную среду, въ случаѣ разнородныхъ электродовъ. При этомъ я останавливаюсь, главнымъ образомъ, на вольтовой дугѣ и на тѣхъ случаяхъ, когда мы несомнѣнно имѣемъ дѣло съ тѣми же явленіями, что и въ вольтовой дугѣ, хотя явленія эти и осложнены разными посторонними обстоятельствами. Я имѣю въ виду такъ называемое электролитическое свѣченіе и алюминіевый выпрямитель перемѣннаго тока.

Изученіе физическихъ процессовъ, совершающихся въ этомъ послѣднемъ приборѣ и сопровождающихся нарушеніемъ симметріи перемѣннаго тока, показываетъ, что въ этомъ случаѣ мы не имѣемъ дѣла съ явленіемъ, равномѣрно распредѣленнымъ по поверхности алюминіеваго электрода [1]). Напротивъ, большая часть поверхности этого электрода покрыта дурнопроводящимъ слоемъ окиси или гидрата окиси алюминія, и явленіе разбивается по отдѣльнымъ центрамъ, число которыхъ вообще весьма велико и которые соотвѣтствуютъ отверстіямъ или порамъ въ этомъ изолирующемъ слоѣ. Ясно, конечно, что плотность тока въ этихъ центрахъ велика, и потому происходящія въ нихъ явленія *должны* быть аналогичны явленіямъ, имѣющимъ вообще мѣсто въ случаѣ большой плотности тока на поверхности электрода, погруженнаго въ электролитъ. Подобныя явленія, извѣстныя давно подъ общимъ названіемъ *электролитическаго*

---

[1]) *W. Mitkiewicz.* Physikalische Zeitschr.. 1901, № 52.
Е. Кутейниковъ. Электричество, 1901, № 6.

свѣченія, особенно рѣзко проявляются, напримѣръ, въ прерывателѣ Венельта. Какъ извѣстно, если ввести этотъ приборъ въ цѣпь перемѣннаго тока и такъ подобрать длину дѣйствующаго электрода, чтобы возникло явленіе электролитическаго свѣченія, то симметрія перемѣннаго тока нарушается, и количество протекающаго электричества будетъ больше для того направленія тока, когда дѣйствующій электродъ служитъ катодомъ. Итакъ, я держусь того мнѣнія, что алюминіевый выпрямитель можно разсматривать, какъ цѣлый рядъ приборовъ, подобныхъ венельтовскому прерывателю, соединенныхъ и работающихъ параллельно.

Что же касается венельтовскаго прерывателя, то, несомнѣнно, въ немъ мы имѣемъ дѣло съ усложненнымъ явленіемъ, сущность котораго та же, что и въ явленіи вольтовой дуги. Дѣйствительно, мы можемъ непрерывно, безъ всякаго скачка, перейти *отъ явленія вольтовой дуги* между поверхностью электролита и платиновымъ, напримѣръ, электродомъ *къ явленію электролитическаго свѣченія* внутри жидкости. Для этого слѣдуетъ медленно погружать въ электролитъ платиновый электродъ, изолированный по всей длинѣ кромѣ конца. При этомъ, какъ извѣстно, явленіе вольтовой дуги начинаетъ осложняться періодическими прерываніями тока.

На основаніи всего вышеизложеннаго я полагаю, что явленія, обусловливающія нарушеніе симметріи перемѣннаго тока и имѣющія мѣсто въ алюминіевомъ выпрямителѣ или въ приборѣ, подобномъ венельтовскому прерывателю, станутъ болѣе или менѣе понятными только тогда, когда мы ближе познакомимся съ явленіями, происходящими въ болѣе простомъ случаѣ, именно, въ вольтовой дугѣ вообще и въ вольтовой дугѣ перемѣннаго тока въ частности.

2) Нарушеніе симметріи перемѣннаго тока въ случаѣ вольтовой дуги между разнородными электродами было наблюдаемо еще въ 1882 году Жаменомъ и Маневрье [1]). Затѣмъ этимъ вопросомъ занимались Сахулка [2]), Аронсъ [3]), Лангъ [4]), Эйхбергъ и Каллиръ [5]), Блондель [6]).

Результаты опытовъ всѣхъ изслѣдователей, занимавшихся настоящимъ вопросомъ, сводятся къ тому, что, вообще говоря, самое

---

[1]) *Jamin et Maneuvrier.* C. R. t. XCV, p. 1615, 1882.
[2]) *Sahulka.* Sitzungsber. d. W. A. Bd. CIII, s. 925, 1894.
[3]) *Arons.* Wied. Ann. Bd. 57, s. 185, 1896.
[4]) *Lang.* Wied. Ann. Bd. 63, s. 191, 1897.
[5]) *Eichberg und Kallir.* Sitzungsber. d. W. A. Bd. CVII, s. 657. 1898.
[6]) *Blondel.* C. R. t. CXXVIII, p. 727. 1899.

незначительное несходство электродовъ, между которыми образуется вольтова дуга перемѣннаго тока, влечетъ за собою нарушеніе его симметріи. Можно даже сказать, что весьма трудно получить такую дугу перемѣннаго тока, при которой не нарушалась бы его симметрія. Въ случаѣ, напримѣръ, тождественныхъ угольныхъ электродовъ симметрія тока можетъ сохраниться ненарушенной только при горизонтальномъ расположеніи углей. При вертикальномъ ихъ расположеніи уже наблюдается слабая диссимметрія, зависящая отъ того, что угли теперь будутъ находиться въ неодинаковыхъ условіяхъ: верхній уголь нагрѣвается сильнѣе.

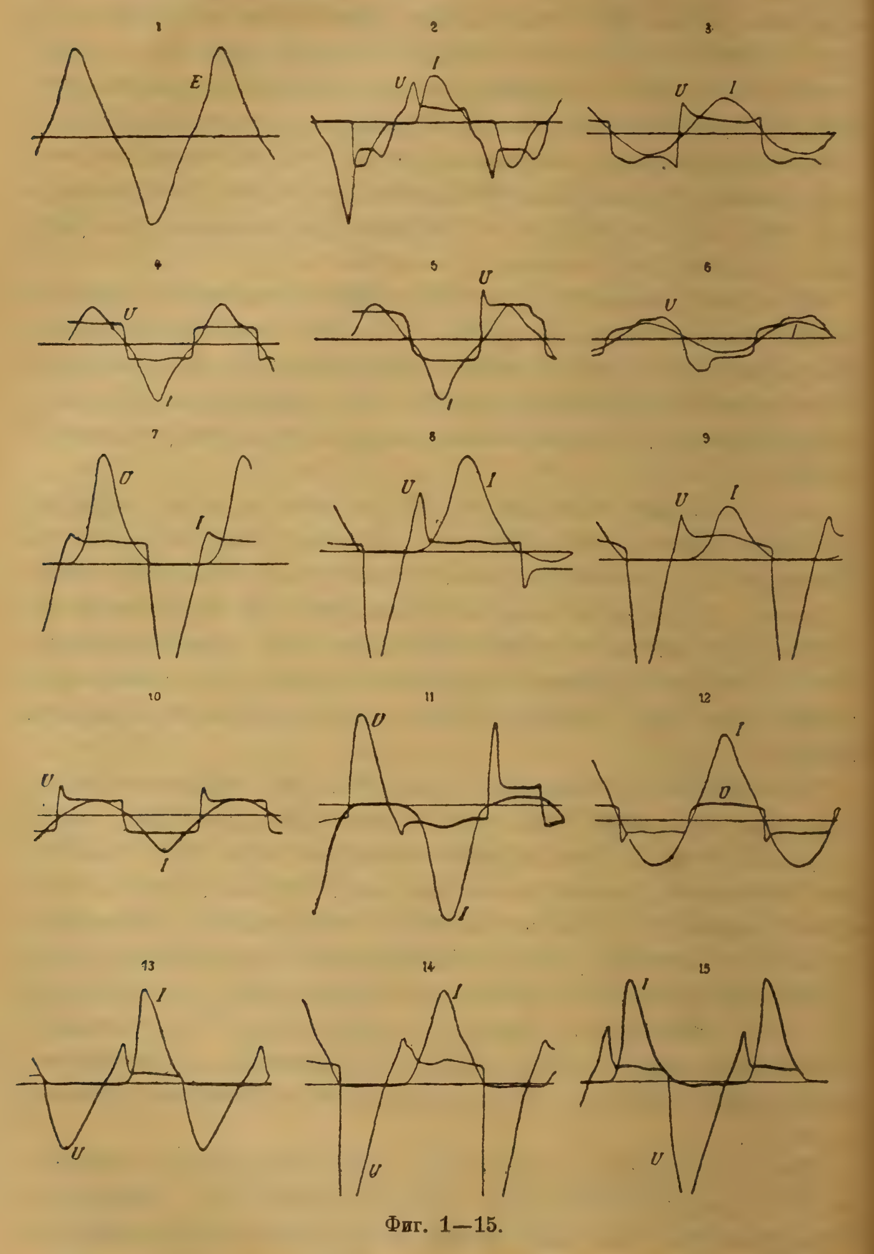
Вь случаѣ вольтовой дуги перемѣннаго тока между углемъ и какимъ либо металломъ или между твердымъ проводникомъ и жидкимъ электролитомъ, диссимметрія можетъ достигать такихъ предѣловъ, что совершенно задерживается токъ такого направленія, при которомъ уголь или, соотвѣтственно, твердый проводникъ являются анодомъ.

Аронсъ и Лангъ высказали мнѣніе, согласно которому подобное нарушеніе симметріи перемѣннаго тока можетъ быть объяснено на основаніи того извѣстнаго факта, что въ случаѣ разнородныхъ электродовъ и постояннаго тока, въ зависимости отъ направленія его, требуется различная разность потенціаловъ для поддержанія вольтовой дуги данной длины. Мнѣ кажется, однако, что разбираемое явленіе нѣсколько сложнѣе, чѣмъ это представляютъ Аронсъ и Лангъ.

Дѣйствительно, разность потенціаловъ между электродами вольтовой дуги слагается изъ обратной электродвижущей силы, существующей въ дугѣ, и изъ паденія потенціала вдоль дуги, аналогичнаго омическому паденію вдоль проводника. Очевидно, что въ случаѣ разнородныхъ электродовъ отъ направленія тока въ дугѣ можетъ зависѣть и обратная электродвижущая сила и проводимость дуги. Далѣе, надо думать, что обратная электродвижущая сила вольтовой дуги есть величина, отъ длины дуги независящая. Что же касается проводимости дуги, то, она, конечно, уменьшается съ увеличеніемъ длины дуги и притомъ, насколько извѣстно, непрерывно, безъ всякихъ скачковъ.

Высказанныя мною соображенія вполнѣ согласуются съ данными опыта *въ случаѣ постояннаго тока*. Независимо отъ направленія тока, разность потенціаловъ между разнородными электродами (напримѣръ, между углемъ и металломъ) *непрерывно и плавно* растетъ съ увеличеніемъ длины дуги и притомъ она всегда больше, когда

уголь служитъ анодомъ. Во всякомъ случаѣ дуга поддерживается при обоихъ направленіяхъ тока.



Фиг. 1—15.

Дѣло происходитъ иначе *въ случаѣ перемѣннаго тока.* Въ этомъ отношеніи особенно цѣнны наблюденія Блонделя. Онъ изслѣ-

довалъ вольтову дугу перемѣннаго тока между углемъ, съ одной стороны, и мѣдью, алюминіемъ и желѣзомъ, съ другой стороны. На фигурахъ 1—15 представлены интересныя кривыя, полученныя Блонделемъ съ помощью его осциллографа. Фиг. 1 представляетъ кривую электродвижущей силы въ цѣпи (E). На слѣдующихъ фигурахъ кривыя I суть кривыя силы тока, а U—кривыя разности потенціаловъ между электродами дуги. Фигуры 2—9 относятся къ случаю *угля и мѣди*, фигуры 10 и 11—къ случаю *угля и алюминія* и фигуры 12—15 къ случаю *угля и желѣза.* На основаніи своихъ опытовъ Блондель установилъ *два типичныхъ режима*, при которыхъ можетъ происходить горѣніе вольтовой дуги перемѣннаго тока между углемъ и металломъ.

1-ый режимъ. Короткая дуга (не длиннѣе 1 мм.). Сюда относятся фигуры 2—6, 10, 12. Въ этомъ случаѣ наблюдается вообще очень незначительная диссимметрія; наиболѣе рѣзко она замѣтна на фиг. 12 (уголь, желѣзо).

2-ой режимъ. Длинная дуга (болѣе 1 мм.). Сюда относятся фигуры 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15. При этомъ режимѣ наблюдается сильная диссимметрія кривой тока: въ большинствѣ случаевъ *совершенно* задерживается одно изъ направленій тока (всегда ослабляется то направленіе, при которомъ уголь служитъ анодомъ).

Особенно характернымъ является то обстоятельство, что нѣтъ условій горѣнія дуги, промежуточныхъ между условіями 1-го и 2-го режимовъ: переходъ отъ одного режима къ другому совершается рѣзко, скачкомъ.

3) Для того, чтобы опредѣлить въ какой мѣрѣ всѣ эти явленія могутъ быть объясняемы съ вышеупомянутой точки зрѣнія, высказанной Аронсомъ и Лангомъ, я обратился прежде всего къ вопросу объ обратной электродвижущей силѣ вольтовой дуги между разнородными электродами и для разныхъ направленій тока.

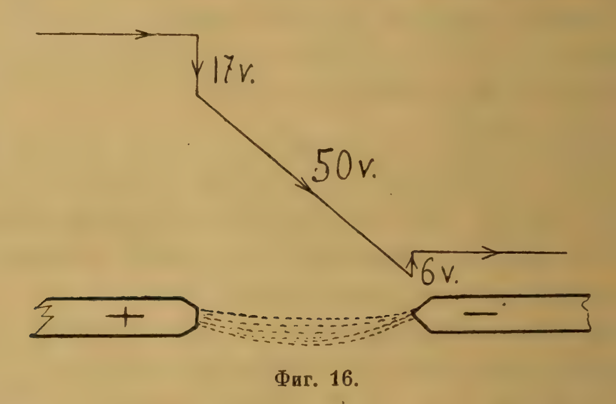
Существованіе обратной электродвижущей силы въ вольтовой дугѣ многими оспаривается. Часто говорятъ лишь о постоянномъ членѣ формулы для разности потенціаловъ у электродовъ вольтовой дуги. Недавнія изслѣдованія Дудделя [1]) позволяютъ однако думать, что въ вольтовой дугѣ дѣйствительно существуетъ обратная электродвижущая сила, а не «сопротивленіе перехода». Изслѣдуя паденіе потенціала вдоль вольтовой дуги, Дуддель получилъ картину, подобную тому, что представлено на фиг. 16 для случая вольтовой дуги

---

[1]) *Duddel*, Electrician, 1901, № 1220, p. 918 (October 4).

въ 6 мм. длиною между углями безъ фитиля въ 11 мм. діаметромъ. Знаками + и — обозначены электроды вольтовой дуги, ломаная же линія схематически представляетъ паденіе потенціала вдоль вольтовой дуги (Кривая эта построена мною на основаніи опубликованныюъ Дудеелемъ данныхъ). Очевидно, существованіе двухъ скачковъ потенціала, обратныхъ другъ другу, не можетъ быть объясняемо никакими «сопротивленіями перехода», если только мы будемъ избѣгать неимѣющихъ физическаго смысла понятій, вродѣ «отрицательнаго сопротивленія».

Всѣ извѣстные мнѣ методы опредѣленія обратной электродвижущей силы вольтовой дуги относятся къ двумъ категоріямъ. Обыкновенно, либо наблюдали наименьшую существующую въ цѣпи



Фиг. 16.

электродвижущую силу, при которой дуга еще можетъ горѣть, либо же обратная электродвижущая сила дуги получалась косвеннымъ путемъ изъ опредѣленія разности потенціаловъ, силы тока и сопротивленія «дуги». Въ первомъ случаѣ причина ошибокъ кроется въ томъ обстоятельствѣ, что существованіе въ цѣпи нѣкоторой электродвижущей силы, превышающей извѣстный минимумъ, не есть *единственно необходимое* условіе для поддержанія вольтовой дуги. Такъ, напримѣръ, при 100 вольтахъ въ цѣпи мы не въ состояніи будемъ *поддержать* этого явленія, если сила тока будетъ порядка десятыхъ ампера и менѣе. Въ этомъ случаѣ вольтова дуга гаснетъ столь быстро, что наблюдать ее непосредственно совершенно невозможно. Между тѣмъ она несомнѣнно возникаетъ на моментъ. То же самое было и въ опытахъ Эдлунда [1]); онъ однако принималъ, что вольтова дуга и не возникаетъ въ тѣхъ случаяхъ, когда она не

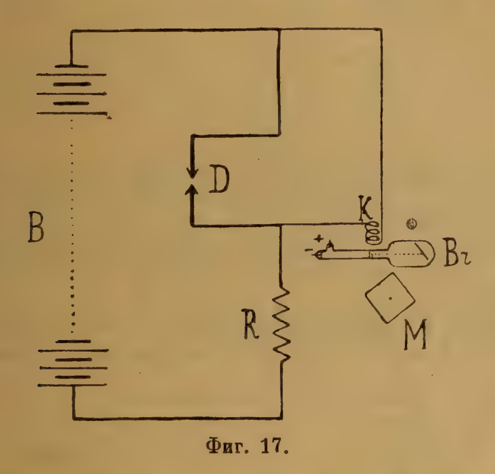
---

[1]) *Edlund.* Pogg. Ann., 1868, 133, s. 353.

поддерживается. При косвенномъ опредѣленіи обратной электродвижущей силы дуги въ огромномъ большинствѣ случаевъ дѣлалась ошибка при исключеніи омическаго паденія, для вычисленія котораго надо знать истинное «сопротивленіе» дуги.

Наибольшаго довѣрія заслуживаетъ вышеупомянутая недавно появившаяся работа Дудделя: *On the resistance and E. M. F. of the electric arc.* Онъ опредѣлялъ сопротивленіе вольтовой дуги и, для избѣжанія ошибокъ всѣхъ предшественниковъ, онъ налагалъ на постоянный токъ, проходящій чрезъ дугу, токъ перемѣнный, число періодовъ котораго въ 1 секунду доходило до 120000.

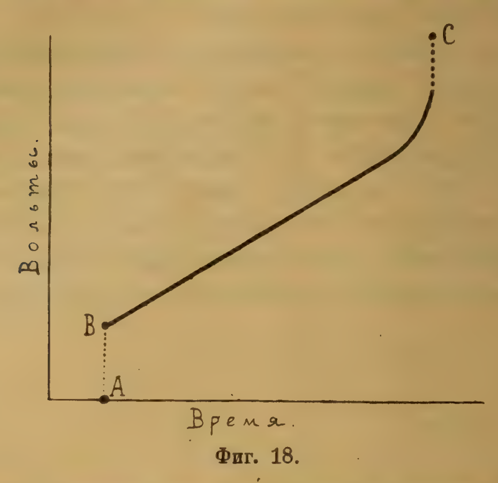
Мнѣ удалось непосредственно измѣрить обратную электродвижущую силу въ вольтовой дугѣ. Пользуясь трубкой Брауна въ качествѣ весьма чувствительнаго осциллографа, я наблюдалъ кривую разности потенціаловъ у электродовъ вольтовой дуги въ самый моментъ возникновенія этой послѣдней. Приборы я располагалъ такъ, какъ показано схематически на фиг. 17. Здѣсь *B*—батарея аккумуляторовъ, *D*—вольтова дуга, *R*—дополнительное сопротивленіе, *K*—катушка съ тонкой обмоткой, включенная въ отвѣтвленіе у вольтовой дуги, *Br*—трубка Брауна, *M*—система вращающихся зеркалъ, чрезъ посредство которыхъ наблюдался свѣтящійся слѣдъ катоднаго пучка.



Фиг. 17.

Какъ я и ожидалъ, кривая получилась подобная тому, что показано на фиг. 18. Точка *A* соотвѣтствуетъ разности потенціаловъ при сведенныхъ электродахъ (она близка къ нулю). Въ самый моментъ возникновенія вольтовой дуги наблюдается мгновенный скачокъ разности потенціаловъ до величины *AB*. При дальнѣйшемъ

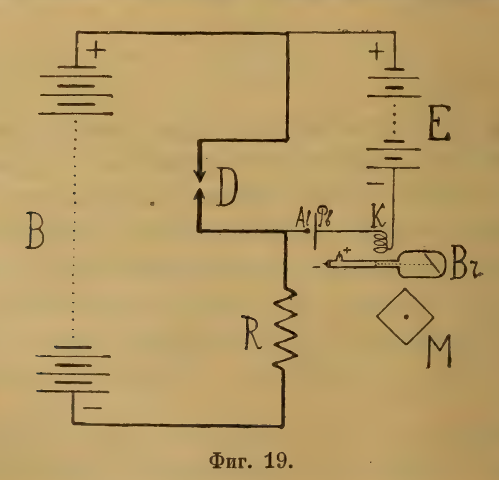
раздвиженіи электродовъ кривая плавно идетъ кверху и въ моментъ потуханія вольтовой дуги опять наблюдается скачокъ до C. Въ моихъ опытахъ точки A и B постоянно оставались одна надъ другой, хотя



Фиг. 18.

мнѣ приходилось вращать зеркала съ такою скоростью, что я замѣтилъ бы сдвигъ точки B вправо отъ точки A, если бы перемѣщеніе зайчика отъ A до B требовало промежутка времени всего въ 0,0001 секунды.

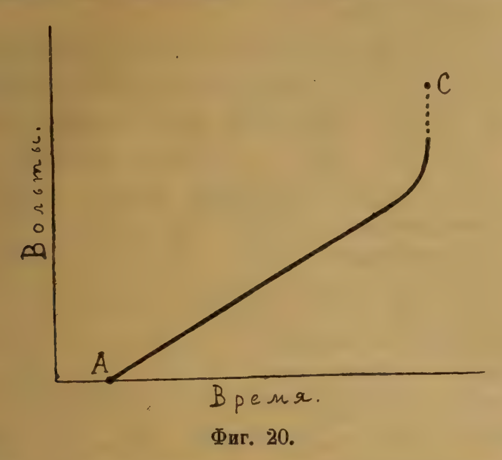
Такимъ образомъ, чрезвычайно быстрый скачокъ отъ A къ B, а также *перегибъ кривой* въ точкѣ B заставляютъ думать, что воль-



Фиг. 19.

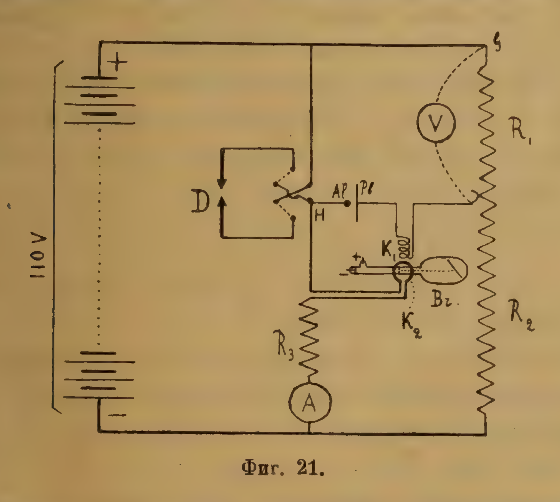
това дуга не можетъ существовать при разности потенціаловъ, меньшей AB. Очевидно, эта предѣльная величина AB есть не что иное, какъ именно обратная электродвижущая сила вольтовой дуги.

4) Для того, чтобы измѣрить величину ординаты AB, я примѣнилъ методъ компенсаціи. Именно, я ввожу въ цѣпь вольтовой катушки K (фиг. 17) нѣкоторую электродвижущую силу, обратную



Фиг. 20.

приложенной къ катушкѣ разности потенціаловъ. Для того же, чтобы эта электродвижущая сила не могла вызвать тока въ цѣпи вольтовой катушки при сведенныхъ электродахъ (этотъ токъ повлекъ бы за собой отклоненіе зайчика внизъ отъ оси абсциссъ),—я располагаю въ этой цѣпи алюминіевый клапанъ. Получается схема, представленная на фигурѣ 19. Здѣсь E—добавочная батарея, $Al \mid Pb$—алю-



Фиг. 21.

миніевый клапанъ. Очевидно, что при такомъ расположеніи приборовъ скачокъ AB уменьшится какъ разъ на величину, соотвѣтствующую введенной въ цѣпь электродвижущей силѣ E, и въ част-

номъ случаѣ, когда эта электродвижущая сила E будетъ равна обратной электродвижущей силѣ дуги, точка B совпадетъ съ точкой A, т. е. интересующая насъ кривая начнется отъ точки A и будетъ безъ перегиба (фиг. 20).

Примѣненная въ дѣйствительности схема была нѣсколько сложнѣе. Она показана на фиг. 21. Для компенсированія обратной электродвижущей силы дуги я пользовался частью разности потенціаловъ у зажимовъ источника тока, отъ котораго питалась изслѣдуемая вольтова дуга (батарея аккумуляторовъ въ 110 вольтъ). Именно, параллельно цѣпи дуги и независимо отъ нея включались два послѣдовательно соединенныхъ реостата R_1 и R_2. Мѣняя отношеніе $\frac{R_1}{R_1 + R_2}$, можно было получать желаемую разность потенціаловъ у концовъ сопротивленія R_1 (отъ 0 до 110 вольтовъ). Эта разность потенціаловъ измѣрялась вольтметромъ V. Кромѣ вольтовой катушки K_1 брауновская трубка снабжена была еще катушкой K_2, включенной въ цѣпь послѣдовательно съ вольтовой дугой и расположенной перпендикулярно катушкѣ K_1.

Подъ вліяніемъ катушки K_2 зайчику на экранѣ брауновской трубки сообщаются горизонтальныя перемѣщенія, такъ что кривая получается непосредственно на флюоресцирующемъ экранѣ и нѣтъ надобности во вращающихся зеркалахъ. Форма получающейся кривой будетъ въ этомъ случаѣ, очевидно, уже не та, что раньше, ибо масштабъ времени непостояненъ: одновременно со скачкомъ разности потенціаловъ (AB) имѣетъ мѣсто и скачокъ въ силѣ тока. Благодаря этому обстоятельству мгновенное перемѣщеніе зайчика (между точками A и B) будетъ происходить не вдоль ординаты, а наклонно къ ней. Для измѣреній по методу компенсаціи такой видъ кривой удобнѣе, такъ какъ въ этомъ случаѣ при полномъ компенсированіи обратной электродвижущей силы дуги, точка B не сливается съ точкой A, но лишь смѣщается вправо по оси абсциссъ; а въ виду довольно значительныхъ размѣровъ зайчика это обстоятельство позволяется точнѣе измѣрять.

Что касается вольтовой дуги, то для нея примѣнялся особый ручной регуляторъ, который былъ снабженъ сильной пружиной, быстро разводившей электроды на такое разстояніе, что вспыхнувшая на моментъ дуга гасла.

Во время измѣреній подбиралось такое отношеніе $\frac{R_1}{R_1 + R_2}$, при которомъ скомпенсировался скачокъ зайчика по вертикальному направленію. Вольтметромъ измѣрялась разность потенціаловъ у

концовъ сопротивленія R_1 и, кромѣ того, опредѣлялось омическое паденіе между точками *GH* (при сведенныхъ электродахъ). Вторая величина приводилась къ силѣ тока, наблюденнаго по амперметру *A*. при существованіи возможно кратчайшей дуги *D*, и затѣмъ вычиталась изъ перваго наблюденія. Такимъ образомъ получалась величина обратной электродвижущей силы вольтовой дуги.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены результаты моихъ измѣреній.

+ \ —	Уголь б. ф.	Уголь съ ф.	Мѣдь.	Алюминій.	Желѣзо.	Ртуть.	Вольты.
Уголь безъ фит. (9 мм.).	12	14	16	*16*	*16*	6	
Уголь съ фит. (10 мм.).	7	6	—	—	—	—	
Мѣдь (5 мм.).	9	—	8	—	*15*	—	
Алюминій (5 мм.). . .	*8*	—	—	*16*	—	—	
Желѣзо (8 мм.). . . .	*10*	—	*17*	—	*16*	—	
Ртуть	11	—	—	—	—	—	

При всѣхъ этихъ опредѣленіяхъ, токъ въ случаѣ сведенныхъ электродовъ былъ равенъ приблизительно 7,5 ампера. Курсивомъ напечатаны результаты, полученные съ точностью до 1 вольта; въ прочихъ случаяхъ точность не менѣе 0,5 вольта.

Какъ видно изъ таблицы, обратная электродвижущая сила вообще значительно меньше той величины, какую обычно приписываютъ постоянному члену формулъ Эдлунда, С. Томпсона, Айртона и другихъ.

Полученныя мною величины того же порядка, что и результаты, полученные Дудделемъ косвеннымъ путемъ. Для случая углей безъ фитиля онъ получилъ *12 вольтъ*, какъ и я.

Въ случаѣ разнородныхъ электродовъ величина обратной электродвижущей силы вольтовой дуги зависитъ отъ направленія тока. Въ случаѣ угля съ одной стороны и мѣди, алюминія или желѣза съ другой—обратная электродвижущая сила больше, когда уголь является плюсомъ.

5) Возвратимся теперь къ вольтовой дугѣ перемѣннаго тока между разнородными электродами. Надо полагать, что фактъ зави-

симости обратной электродвижущей силы дуги отъ направленія тока можетъ обусловливать только сравнительно слабое нарушеніе симметріи перемѣннаго тока, соотвѣтствующее первому режиму— короткой дугѣ. Несомнѣнно, въ этомъ случаѣ играетъ извѣстную роль и измѣненіе проводимости вольтовой дуги въ зависимости отъ направленія тока.

Что же касается второго режима, т. е. длинной дуги между разнородными электродами, то сильное нарушеніе симметріи перемѣннаго тока, наблюдаемое въ этомъ случаѣ, не можетъ быть объяснено ни первымъ, ни вторымъ обстоятельствомъ. Съ одной стороны, обратная электродвижущая сила вольтовой дуги вообще сравнительно невелика и при томъ, и при другомъ направленіи тока. Съ другой стороны, насколько извѣстно, при постоянномъ токѣ сосопротивленіе вольтовой дуги между разнородными электродами не претерпѣваетъ съ измѣненіемъ длины дуги такихъ рѣзкихъ скачковъ, которые могли бы объяснить рѣзкость перехода отъ перваго режима ко второму, когда все начинаетъ происходить такъ, какъ будто бы «сопротивленіе» дуги для одного изъ направленій тока становится безконечно большимъ.

Эйхбергъ и Каллиръ пытались объяснить сильную диссиметрію окислительнымъ процессомъ на концѣ металлическаго электрода. Но ихъ собственные опыты съ герметрически закрытой вольтовой дугой показали несостоятельность этого объясненія: сильная диссимметрія наблюдалась по прежнему.

Я полагаю, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ явленіемъ особаго рода.

При разрядахъ черезъ газы наблюдается при нѣкоторыхъ условіяхъ слѣдующее: путь, по которому прошелъ разрядъ черезъ газъ по данному направленію, является какъ бы подготовленнымъ для слѣдующихъ разрядовъ въ томъ же направленіи. Для разряда же обратнаго направленія этого путь представляетъ большее сопротивленіе, чѣмъ окружающая среда, и потому этотъ обратный разрядъ избираетъ себѣ новый путь. Мы встрѣчаемся здѣсь съ какою то *одностороннею проводимостью газовой среды.* Надо думать, что и въ вольтовой дугѣ перемѣннаго тока между разнородными электродами при извѣстныхъ обстоятельствахъ создаются условія, когда особенно рѣзко проявляется эта односторонняя проводимость газовой среды и, такимъ образомъ, вопросъ, которому посвящена настоящая статья, самымъ тѣснымъ образомъ связанъ съ вопросомъ о природѣ вольтовой дуги и разряда черезъ газы вообще.

Спб. Университетъ, Физическій Институтъ.

Точныя выраженія энергіи и энтропіи для смѣси двухъ состояній.

П. Котурницкаго.

Дана смѣсь двухъ состояній (фазъ) A и B. Пусть теплота r перехода тѣла изъ A въ B будетъ положительная, а x пусть означаетъ вѣсъ тѣла въ состояніи B, приходящійся на единицу вѣса смѣси. Изъ извѣстныхъ выраженій: $dQ=rdx+wdt$ и $v=x(s_{b}-s_{a})+$ $+s_{a}=xu+s_{a}$, гдѣ $u=s_{b}-s_{a}$, находимъ:

$$dU=dQ-Apdv=(r-Apu)dx+\left[w-Ap\left(x\frac{du}{dt}+\frac{ds_{a}}{dt}\right)\right]dt.$$

Здѣсь U есть энергія смѣси, $A=\frac{1}{424}$ — тепловой эквивалентъ работы.

Условіе интегрируемости:

$$\frac{\partial}{dt}(r-Apu)=\frac{\partial}{\partial x}\left[w-Ap\left(x\frac{du}{dt}+\frac{ds_{a}}{dt}\right)\right],$$

въ виду того, что

$$w=(1-x)w_{a}+xw_{b}\text{, слѣдоват. }\frac{\partial w}{\partial x}=w_{b}-w_{a},$$

даетъ

$$w_{b}-w_{a}=\left(\frac{dr}{dt}-Au\frac{dp}{dt}\right)x,$$

вслѣдствіе чего

$$w=w_{a}+\left(\frac{dr}{dt}-Au\frac{dp}{dt}\right)x.$$

Принимая

$$\rho=r-Apu,$$

имѣемъ

$$dU=d(\rho x)+w_{a}\,dt-Apds_{a},$$

вслѣдствіе чего

$$U = U_0 + \rho x + q_1 - A\int_0^t p ds_a,$$

гдѣ

$$q_1 = \int_0^t w_a\, dt.$$

На основаніи формулы Томсона въ примѣненіи къ смѣси

$$l = \frac{r}{u} = AT\frac{dp}{dt},$$

находимъ

$$w = w_a - x\left(\frac{r}{T} - \frac{dr}{dt}\right),$$

вслѣдствіе чего для энтропіи E смѣси получаемъ слѣдующее выраженіе

$$dE = \frac{dQ}{T} = \frac{w_a}{T}\, dt + d\left(\frac{xr}{T}\right),$$

изъ котораго

$$E = E_0 + \tau_1 + \frac{xr}{T}, \text{ гдѣ } \tau_1 = \int_0^t \frac{w_a}{T} dt.$$

Займемся теперь вычисленіемъ w_a — теплоемкости тѣла въ состояніи A на границѣ перехода въ состояніе B, но безъ этого перехода, слѣдовательно при $x =$ постоянной величинѣ.

Изъ общаго выраженія

$$dQ = c_p\, dt + h dp,$$

означая чрезъ $\left[\frac{dp}{dt}\right]$ значеніе производной $\frac{\partial p}{\partial t}$ на границѣ перехода изъ A въ B, имѣемъ

$$dQ = \left\{c_p + h\left[\frac{dp}{dt}\right]\right\} dt = w_a\, dt.$$

Но, на основаніи формулы Томсона

$$h = -AT\frac{\partial v}{\partial t},$$

слѣдовательно

$$w_a = c_p - AT\frac{\partial v}{\partial t}\left[\frac{dp}{dt}\right],$$

а такъ какъ

$$AT\left[\frac{dp}{dt}\right] = l = \frac{r}{u},$$

то

$$w_a = c_p - \frac{r}{u}\frac{\partial v}{\partial t}.$$

Для воды, на границѣ перехода въ насыщенный паръ, принимая въ предѣлахъ температуръ отъ 0° до 100°, по эмпирической формулѣ Корр'а $\frac{\partial v}{\partial t} = v_0(a + 2bt + 3ct^2)$, а для 100°—200°, по эмпирической формулѣ Hirn'а $\frac{\partial v}{\partial t} = v_0(a + 2bt + 3ct^2 + 4dt^3)$, допуская притомъ, что $v_0 = 0{,}001$ и пользуясь таблицами Zeuner'а для вычисленія $\frac{r}{u}$, находимъ:

$t =$	0°	100°	200°
$p =$	$0^{at},0061$	1^{at}	$15^{at},38$
$\frac{r}{u} =$	2,879	325,198	3692
$10^6\frac{\partial v}{\partial t} =$	$-$ 0,061	$+$ 0,7978	$+$ 1,8691
$w_a - c_p = -\frac{r}{u}\frac{\partial v}{\partial t} =$	0 [1])	$-$ 0,00026	$-$ 0,00690
c_p (Regnault) $=$	1	1,013	1,044

Для льда на границѣ перехода въ воду, при $t = 0$, принимая куб. коэфф. расширенія льда $\alpha_0 = 0{,}00011$ и объемъ льда, по Dufour'у $v_0 = 0{,}001096$, имѣемъ

$$10^6\frac{\partial v}{\partial t} = 10^6\alpha v_0 = 0{,}12056$$

$$w_a - c_p = -\frac{r}{u}\frac{\partial v}{\partial t} = +0{,}100467;\ c_p = 0{,}48.$$

Для воды на границѣ перехода въ ледъ, при $t = 0°$ и $r = 80$, имѣемъ

$$w_a - c_p = -0{,}050833;\ c_p = 1.$$

Въ виду незначительности различія между w_a и c_p для одного и того же состоянія A, обыкновенно принимаютъ $w_a = c_p$. Если, сверхъ того, при вычисленіи энергіи принять $ds_a = O$, то получается слѣдующія упрощенныя выраженія для энергіи U и энтропіи E смѣси:

---

[1]) Точнѣе $+$ 0,000000176.

$$U = U_0 + q + xp, \text{ гдѣ } q = \int_0^t c_p \, dt$$

$$E = E_0 + \tau + \frac{xr}{T}, \text{ гдѣ } \tau = \int_0^t \frac{c_p}{T} \, dt.$$

Точныя выраженія энергіи и энтропіи отличаются тѣмъ, что въ выраженіи для U, вмѣсто q, должно подставить

$$q_1 - A \int_0^t p ds_a = \int_0^t w_a \, dt - A \int_0^t p ds_a,$$

а въ выраженіи для E, вмѣсто τ должно подставить

$$\tau_1 = \int_0^t \frac{w_a}{T} \, dt.$$

4 марта 1902 г.

ПРОТОКОЛЪ

200 (250)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

22-го января 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій.

1. Читается протоколъ предыдущаго засѣданія.

2. Ѳ. Ѳ. Петрушевскій сообщаетъ собранію, что выработанъ коммиссіею проектъ правилъ Физическаго Отдѣленія; проектъ будетъ разосланъ гг. членамъ Отдѣленія. Желательно, чтобы члены прислали свои замѣчанія на этотъ проектъ, въ особенности интересно собрать мнѣніе относительно § 6 и § 7 проекта правилъ, для которыхъ выработаны 2 редакціи. Замѣчанія на проектъ правилъ могутъ быть присылаемы не позже 10-го февраля замѣщающему дѣлопроизводителя Ф. Н. Индриксону.

Затѣмъ г. Предсѣдатель извѣщаетъ собраніе, что за прошлый 1901 годъ поступило только 44 членскихъ взноса, есть нѣсколько членовъ, которые не платили взноса за нѣсколько лѣтъ, эти члены въ числѣ 20 человѣкъ (городскихъ 13, иногороднихъ 7) считаются выбывшими изъ числа членовъ Отдѣленія.

И. И. Боргманъ предлагаетъ за взносами посылать въ концѣ года артельщика; лица, которыя не пожелаютъ состоять членами Отдѣленія заявятъ объ этомъ, лица же, которыя не внесли взноса по забывчивости, уплатятъ.

3. Замѣщающій дѣлопроизводителя Ф. Н. Индриксонъ сообщаетъ о желаніи вступить въ число членовъ Отдѣленія Андрея Ивановича Мазюкевича, преподавателя гимназіи Человѣколюбиваго Общества (рекомендуютъ: проф. И. И. Боргманъ, проф. О. Д. Хвольсонъ и Ф. Н. Индриксонъ) и Александра Александровича Борисова (ре-

комендуютъ: В. Л. Розенбергъ, Н. А. Булгаковъ и Эр. Пл. Цытовичъ).

4. Читается списокъ доставленныхъ въ библіотеку книгъ и брошюръ.

5. И. И. Боргманъ предлагаетъ назначать особыя засѣданія Отдѣленія, посвящая ихъ реферированію журнальныхъ научныхъ статей и обзорамъ.

Ѳ. Ѳ. Петрушевскій замѣчаетъ, что можно ввести такіе рефераты и обзоры въ засѣданіяхъ, но читаться они должны послѣ докладовъ.

О. Д. Хвольсонъ находитъ, что допущеніе такихъ рефератовъ на засѣданіяхъ Отдѣленія находится въ согласіи съ уставомъ Общества.

А. Л. Соколовскій находитъ это полезнымъ и кромѣ того предлагаетъ Отдѣленію устроить небольшое собраніе приборовъ, которымъ желающіе могли бы пользоваться.

Н. Г. Егоровъ замѣчаетъ, что было бы весьма полезно устраивать также популярныя лекціи по разнымъ отдѣламъ физики по образцу лекцій, читаемыхъ во Франціи и Англіи во время Рождественскихъ вакацій.

И. И. Боргманъ замѣчаетъ, что въ Физическомъ Институтѣ въ малыхъ размѣрахъ это ведется: во время осмотра Института показываются нѣкоторые опыты и даются соотвѣтственныя объясненія, но что въ засѣданіяхъ Отдѣленія желательно, чтобы читались научныя сообщенія и доклады.

6. Д. П. Коноваловъ дѣлаетъ сообщеніе «Критическая область растворовъ и явленія опалесценціи».

Замѣчанія дѣлаютъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, И. И. Боргманъ, О. Д. Хвольсонъ, Л. Г. Богаевскій и В. А. Кистяковскій.

Докладъ будетъ напечатанъ въ журналѣ Общества.

7. А. Н. Георгіевскій демонстрируетъ разрѣженіе трубки, наполненной углекислотой, посредствомъ жидкаго воздуха.

Воспользовавшись идеей Н. А. Орлова получать разрѣженіе въ трубкахъ съ углекислымъ газомъ помощью охлажденія ихъ жидкимъ воздухомъ, докладчикъ устроилъ приборъ, позволяющій съ сравнительно небольшимъ количествомъ (около 100 граммовъ) жидкаго воздуха демонстрировать различныя формы электрическаго разряда, начиная съ простой искры и кончая явленіемъ катодныхъ лучей.

Стеклянная трубка, длинною въ 800 мм. опущена нижнимъ концомъ въ ртутную ванну, а наверху оканчивается шаромъ съ двумя

электродами. Въ этотъ шаръ сверху впаяна пробирка. Вся трубка наполняется углекислотой. Соединяя электроды со вторичной обмоткой спирали Румкорфа и наливая въ пробирку жидкій воздухъ, можно получать по желанію ту или другую форму разряда. Соответственныя упругости газа измѣряются непосредственно, по высотѣ поднятія ртути въ вертикальной трубкѣ.

8. В. С. Игнатовскій демонстрируетъ телефонъ г. Алтухова.

9. В. В. Лермантовъ демонстрируетъ:

1) простую Атвудову машину;

2) приборъ для показанія, что поверхность жидкости горизонтальна;

3) приборъ для показанія, что для твердаго тѣла, вращающагося около оси, два положенія равновѣсія тождественны.

4) простые приборы для опредѣленія удѣльнаго вѣса.

10. Въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги и брошюры:

Хвольсонъ. Современное состояніе ученія объ электрическихъ и магнитныхъ явленіяхъ.

Гезехусъ. Электризація металловъ при треніи.

Его-же. Электризація прикосновенія и твердость.

Его-же. Вліяніе степени гладкости или поверхностной плотности тѣла на его электрическую разность прикосновенія.

Дополненіе къ руководству для плаванія Балтійскимъ моремъ, часть 3-я.

Лоція Мурманскаго берега 1901 г.

Руководство для плаванія изъ Кронштадта во Владивостокъ, выпускъ II, 1901 г.

Лоція сѣверозападной части Восточнаго океана, часть I. 1901 г.

Извѣстія Московскаго Сельскохозяйственнаго Института 1901 г., книга 2-я, годъ VII.

Прибавленіе къ I части лоціи сѣверозападной части Восточнаго океана 1901 года.

E. Rogovsky. On the temperature and composition of the atmospheres of the planets and the sun.

Кромѣ того, членъ Полтавскаго кружка любителей физико-математическихъ наукъ В. А. Балясный подарилъ библіотекѣ Отдѣленія книгу аббата Нолле: Leçons de physique experimentale.

ПРОТОКОЛЪ

201 (251)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

12-го февраля 1902 г.

Предсѣдательствуетъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій.

1) Читается протоколъ 200 (250)-го засѣданія 22-го января.

2) Замѣщающій дѣлопроизводителя сообщаетъ, что получено отношеніе Постояннаго Комитета Всероссійскихъ Электротехническихъ съѣздовъ отъ 8 февраля за № 239 съ предложеніемъ назначить представителя отъ Отдѣленія въ комиссію для разработки вопроса о созывѣ Международнаго Электротехническаго Конгресса въ Спб. и устройствѣ международной электрической выставки.

Послѣ нѣкоторыхъ замѣчаній гг. членовъ Отдѣленія вопросъ о посылкѣ представителя отложенъ.

3) Ѳ. Ѳ. Петрушевскій сообщаетъ собранію, что обсудить всѣ полученныя замѣчанія на проектъ правилъ въ одномъ засѣданіи невозможно, поэтому въ настоящемъ засѣданіи важно утвердить тѣ §§ правилъ, которые касаются выбора должностныхъ лицъ и собраній Отдѣленія, т. е. §§ 6, 7 и 18. Противъ этихъ §§ возраженій нѣтъ, но важно рѣшить, какую редакцію §§ 6 и 7 избрать, такъ какъ для этихъ §§ существуетъ 2 редакціи:

1-ая редакція:

§ 6. Должностныя лица Отдѣленія суть: предсѣдатель, его товарищъ, дѣлопроизводитель, его товарищъ, казначей, редакторъ и библіотекарь.

§ 7. Предсѣдатель и его товарищъ, дѣлопроизводитель и его товарищъ избираются на 1 годъ, при чемъ въ слѣдующій годъ за годомъ избранія товарищъ предсѣдателя занимаетъ должность предсѣдателя, а товарищъ дѣлопроизводителя должность дѣлопроизво-

дителя безъ особаго на то избранія. Вновь избираются товарищъ предсѣдателя и товарищъ дѣлопроизводителя.

2-ая редакція.

§ 6. Должностныя лица Отдѣленія суть: предсѣдатель, 2 его товарища, 2 дѣлопроизводителя, редакторъ, казначей и библіотекарь.

§ 7. Предсѣдатель выбирается на 2 года и можетъ быть выбранъ вновь. Оба товарища предсѣдателя выбираются тоже на 2 года, выбываютъ черезъ годъ по очереди и вновь не могутъ быть избраны раньше года. Черезъ годъ послѣ первыхъ выборовъ, одинъ изъ товарищей предсѣдателя выбываетъ по жребію и выбирается новый товарищъ предсѣдателя. Въ послѣдующее время товарищи предсѣдателя выбываютъ по очереди.

Въ полученныхъ отвѣтахъ (отвѣты прислали 24 члена) за 1-ю редакцію § 6 подали голосъ 14 членовъ, за 2-ю § 6 — 8, за 1-ю § 7—12 и за 2-ю § 7—12. Тѣ изъ присутствующихъ гг. членовъ, которые не прислали своихъ отвѣтовъ, приглашаются высказать свое мнѣніе относительно редакцій § 6 и § 7.

При баллотировкѣ за 1-ю редакцію § 6 подали голосъ 14, за 2-ю § 6 — 6, за 1-ю § 7 — 14 и за 2-ю — 7. Такимъ образомъ за 1-ю редакцію § 6 подано 28 голосовъ, за 2-ю—14, за 1-ю § 7—25 и за 2-ю—19.

§§ 6 и 7 приняты въ 1-й редакціи.

Параграфъ 18 принимается безъ измѣненія:

§ 18. Измѣненіе параграфовъ правилъ вносится совѣтомъ въ одно изъ очередныхъ засѣданій Отдѣленія и рѣшается закрытой баллотировкой. Въ засѣданіи рѣшающемъ какой нибудь вопросъ по дѣламъ Отдѣленія должно присутствовать не менѣе половины всего числа членовъ Отдѣленія, жительствующихъ въ Петербургѣ и его окрестностяхъ. Если въ первое засѣданіе Отдѣленія не будетъ рѣшенъ вопросъ по недостаточному числу членовъ, то въ слѣдующемъ за тѣмъ засѣданіи онъ рѣшается наличнымъ большинствомъ голосовъ.

4) Ѳ. Ѳ. Петрушевскій заявляетъ, что слѣдующее собраніе будетъ посвящено выборамъ должностныхъ лицъ, для чего на собраніи необходимо присутствіе $^1/_2$ числа членовъ, живущихъ въ Спб. (городскихъ членовъ 85). Собраніе назначается на 26 февраля.

5) По предложенію г. предсѣдателя, собраніе благодаритъ Ф. Н. Индриксона за исполненіе должности дѣлопроизводителя Отдѣленія съ октября мѣсяца.

6) Докторъ Ноишевскій дѣлаетъ докладъ—«Значеніе свѣтопогло-

щенія и свѣтопреломленія атмосферой солнечныхъ лучей въ сумерки при объясненіи феномена Пуркинье и адоптаціи сѣтчатки».

Замѣчанія дѣлаютъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, Е. А. Роговскій, Н. Г. Егоровъ, И. И. Боргманъ и О. Д. Хвольсонъ.

7) Н. А. Булгаковъ дѣлаетъ докладъ — «Подсчетъ электроемкости для вибратора А. С. Попова».

Замѣчаніе дѣлаетъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій.

8) Дѣлопроизводитель сообщаетъ о желаніи поступить въ число членовъ Отдѣленія Н. В. Каратѣева, штабсъ-капитана 31-й артиллерійской бригады (рекомендуютъ Ф. Н. Индриксонъ, В. С. Игнатовскій и П. П. Фроловъ) и преподавателя П. П. Кускова (рекомендуютъ О. Д. Хвольсонъ, Е. А. Роговскій и Ф. Н. Индриксонъ).

ПРОТОКОЛЪ

202 (252)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

26-го февраля 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій. Читается протоколъ предыдущаго засѣданія. Докладывается письмо Главной Физической обсерваторіи о высылкѣ недоставленнаго ей 7 выпуска 33 тома Журнала и письмо редактора «Sciences abstraits» объ обмѣнѣ журналами.

О. Д. Хвольсонъ демонстрируетъ интерференціонный приборъ для изслѣдованія параллельности пластинокъ фирмы Цейсса.

Ѳ. Ѳ. Петрушевскій сообщаетъ собранію, что присутствуетъ 46 членовъ (т. е. больше половины числа городскихъ членовъ), а потому Собраніе можетъ приступить къ выборамъ должностныхъ лицъ. Ѳ. Ѳ. Петрушевскій проситъ собраніе не выставлять его кандидатомъ на должность предсѣдателя, мотивируя свой отказъ тѣмъ, что онъ уже усталъ, такъ какъ исполнялъ должность предсѣдателя въ продолженіе почти 30 лѣтъ.

И. И. Боргманъ проситъ его не выставлять кандидатомъ ни на какую должность въ Обществѣ и отказывается отъ редактированія журнала, заявляя, что считаетъ себя на это вправѣ послѣ 26-лѣтняго исполненія должности редактора.

По запискамъ предлагаются въ кандидаты на должность предсѣдателя: Ѳ. Ѳ Петрушевскій, Н. Г. Егоровъ, Н. А. Гезехусъ, О. Д. Хвольсонъ, И. И. Боргманъ, П. П. Фанъ-деръ-Флитъ; пять членовъ отказались подать голосъ.

Ѳ. Ѳ. Петрушевскій и И. И. Боргманъ вторично отказываются.

О. Д. Хвольсонъ отказывается отъ баллотировки и проситъ прочитать первую редакцію § 7 новыхъ правилъ, принятую въ предшествовавшемъ засѣданіи Отдѣленія.

Отказываются также отъ баллотировки Н. Г. Егоровъ и Н. А. Гезехусъ. Послѣ замѣчаній нѣкоторыхъ изъ гг. членовъ кандидатами на должность предсѣдателя остаются Н. Г. Егоровъ, Н. А. Гезехусъ и П. П. Фанъ-деръ-Флитъ. Кандидатами на должность товарища предсѣдателя тѣ же: Н. А. Гезехусъ, Н. Г. Егоровъ и П. П. Фанъ-деръ-Флитъ и редактора: Н. А. Булгаковъ, Е. А. Роговскій (А. Л. Гершунъ отказывается отъ баллотировки на должность редактора вслѣдствіе того, что живетъ въ Кронштадтѣ) и Н. А. Гезехусъ. Казначеемъ большинствомъ предлагается и избирается В. В. Лермантовъ, который и соглашается исполнять эту должность. Кандидатами на должность дѣлопроизводителя выбаллотированы В. К. Лебединскій, В. Ф. Миткевичъ (Ф. Н. Индриксонъ отказывается отъ баллотировки за неимѣніемъ свободнаго времени) и А. А. Добіашъ. На должность товарища дѣлопроизводителя выбаллотированы кандидатами В. Ф. Миткевичъ, А. А. Добіашъ и А. П. Афанасьевъ. Библіотекаремъ предлагается большинствомъ и избирается на эту должность С. И. Покровскій, который соглашается продолжать занимать ее.

Предлагаются и избираются въ члены Совѣта Н. А. Умовъ, А. С. Поповъ, Г. А. Любославскій и Ф. Н. Шведовъ.

Послѣ вторичной и окончательной баллотировки предложенныхъ кандидатовъ большинствомъ избраны: предсѣдателемъ Н. А. Гезехусъ, его товарищемъ Н. Г. Егоровъ, редакторомъ Н. А. Булгаковъ, дѣлопроизводителемъ В. К. Лебединскій, его товарищемъ В. Ф. Миткевичъ.

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

О калориметрическомъ опредѣленіи направленія кривой плавленія.

Арсенія Вышеславцева.

L. E. O de Visser [1]) показалъ, что для уксусной кислоты можно калориметрическимъ способомъ опредѣлять отношеніе измѣненія объема Δv къ соотвѣтствующей теплотѣ плавленія, т. е., отношеніе $\frac{\Delta v}{\Delta r}$. Умноженіемъ этого отношенія на механическій эквивалентъ тепла E и абсолютную температуру плавленія T получается величина $\frac{\Delta v}{\Delta r}. E. T = \frac{dt}{dp}$, опредѣляющая направленіе кривой плавленія. Найденное L. E. O. de Visser'омъ для уксусной кислоты $\frac{dt}{dp}$ калориметрическимъ путемъ было тождественнымъ съ величиною $\frac{dt}{dp}$, найденною прямымъ опредѣленіемъ вліянія давленія на точку плавленія.

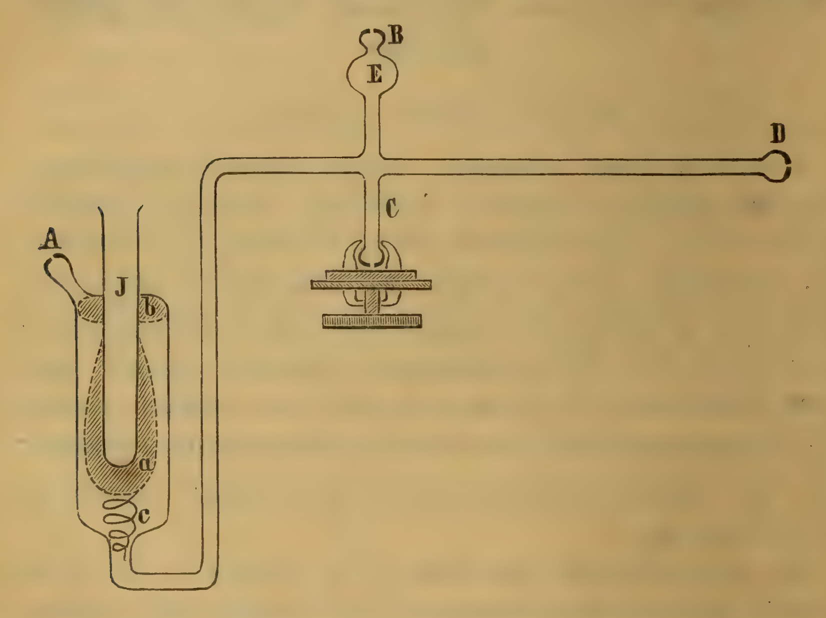
Но при опредѣленіи отношенія $\frac{\Delta v}{\Delta r}$ по способу L. E. O. de Visser'а требуется значительное количество изслѣдуемаго вещества, такъ какъ наполненный уксусной кислотой калориметръ, которымъ онъ пользовался, помѣщался въ ванну, состоящую также изъ уксусной кислоты. Поэтому, по совѣту профессора Г. А. Таммана, я попробовалъ замѣнить эту ванну обычной ванной изъ машиннаго масла съ мѣшалкой и термостатомъ.

Бунзеновскій калориметръ, приспособленный для этой цѣли, изображенъ въ разрѣзѣ на прилагаемомъ чертежѣ. Калориметръ наполнялся сначала небольшимъ количествомъ ртути, а потомъ расплавленнымъ веществомъ черезъ трубку A, отверстіе которой за-

---

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie. IX, стр. 767 и дал. 1892.

крывалось зажимнымъ винтомъ. Трубки *B*, *C* и *D* также заполнялись ртутью и были снабжены зажимными же винтами. Форма винта изображена на чертежѣ у конца трубки *C*. Воздухъ изъ калориметра легко удалялся открываніемъ трубокъ *A* и *B*. Во время опытовъ отверстіе трубки *D* все время было открытымъ, и ртуть въ ней устанавливалась на желаемое дѣленіе при открываніи отверстій трубокъ *B* или *C*. Шарообразное вздутіе *E* трубки *B* служило запаснымъ резервуаромъ для ртути и заполнялось до самаго верха всякій разъ до начала опыта. На стѣнкахъ пробирки *J* закристаллизовывался грушевидный слой вещества *a*, поддерживаемый снизу спиралью *c* изъ платиновой проволоки, и потомъ въ пробирку



опускался на тонкой проволокѣ кусокъ желѣза или нагрѣтаго выше точки плавленія вещества, или же охлажденнаго; теплоемкость желѣза была 0,109. Для задержанія въ калориметрѣ восходящихъ конвекціонныхъ токовъ тепла отъ нагрѣтаго желѣза въ верхней части калориметра также предварительно закристаллизовывался охлажденіемъ слой вещества *b* въ видѣ покрышки. Форма закристаллизованной части вещества оказывала большое вліяніе на результаты опытовъ. Такъ, при закристаллизовываніи слоя только на стѣнкахъ пробирки средняя ошибка изъ 4-хъ наблюденій была болѣе 13%, тогда какъ при тѣхъ же условіяхъ, но въ случаѣ закристаллизованія слоя указанной формы ошибка не превышала 2,7%.

Если обозначимъ чрезъ N число дѣленій, на которое передвинулась ртуть въ трубкѣ D вслѣдствіе опусканія въ пробирку J куска желѣза, q—объемъ одного дѣленія трубки, c, τ и P—теплоемкость, температуру и вѣсъ куска желѣза, t — температуру плавленія вещества и, наконецъ, n—поправку на ходъ калориметра, то $\frac{dt}{dp}$ выразится слѣдующею формулою

$$\frac{dt}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta r}. E. T = \frac{(N+n).\ q}{C.\ P.\ (\tau - t)}. E.\ T.$$

Изслѣдовано было пять веществъ: нафталинъ, орто-нитро-фенолъ, фенолъ, орто-крезолъ и триметилъ-карбинолъ,—при помощи калориметра, емкостью не болѣе 20 куб. сант.

Нафталинъ.

$t = 80{,}0°$; $q = 0{,}000389$ ccm.

Время въ мин.	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.
0 ходъ до	15,0	403,0	432,0	439,0
1 опыта въ mm.	12,5	405,0	433,5	436,0
2	11,0	407,5	435,0	434,0
3	9,0	410,0	437,0	432,0
4	7;0	412,5	438,0	430,5
5	5,5	414,0	440,0	429,0
0 опытъ	5,0	416,0	441,5	434,5
1	345,0	44,0	76,0	75,0
2	368,0	12,0	42,0	55,0
3	372,0	3,5	31,5	44,0
4	373,0	1,5	28,5	32,0
5 конечн. ходъ	372,0	1,0	26,0	25,0
6	371,0	0,0	25,0	18,0
7	370,0	1,0	26,0	13,5
8	368,0	1,5	27,0	8,0
9	Конечн. ходъ	3,0	28,5	3,5
10		5,0	26,5	0,0
11		7,0	24,5	—2,0
12		9,0	23,5	—4,0
τ	99°	18°	19°	21°
P	16,590 gr.	5,801 gr.	5,801 gr.	5,801 gr.
$N+n$	$363+9{,}5=$ $=376{,}5$;	$413+\frac{11.9}{5}=$ $=433...$;	$413-\frac{9.8}{5}=$ $=427$;	$431-\frac{10.9}{5}=$ $=413$
$\frac{\Delta v}{\Delta r}$	0,0426;	0,0429;	0,0431;	0,0431.

Орто-нитро-фенолъ.

$t = 44{,}5$; $q = 0{,}000752$ ccm.

Время въ мин.	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.
0 ходъ до	179,0	249,5	116,5	182,5
1 опыта въ mm.	179,0	250,5	116,5	182,5
2	179,0	251,5	116,5	182,5
3	179,0	252,0	116,5	183,0
4	179,0	252,5	117,0	183,0
5	179,0	252,5	117,0	183,0
0 опытъ	179,0	253,0	117,5	186,0
1	299,0	375,0	280,0	345,0
2	305,0	380,5	295,0	362,0
3	305,5	381,0	298,0	366,5
4	306,0	381,5	299,0	368,0
5 кон. ходъ	306,0	382,0	299,5	369,5
6	306,0	382,5	299,5	369,5
7	306,0	383,0	299,5	369,5
8	306,0	383,5	300,0	369,5
τ	99°	99°	99°	99°
P	5,880 gr.;	5,880 gr.;	8,561 gr.;	8,561 gr.;
$N+n$	127+0=127;	129—3=126;	182—1=181;	183,5—0,5=183.
$\frac{\Delta v}{\Delta r}$	0,0273;	0,0271;	0,0268;	0,0271.

Фенолъ.

$t = 40{,}7°$; $q = 0{,}000752$ ccm.

Время въ мин.	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.
0 ходъ до	148,0	34,0	24,0	45,0
1 опыта въ mm.	147,0	33,0	23,0	45,0
2	146,0	32,0	23,0	45,0
3	145,5	32,0	22,5	45,0
4	144,0	31,5	22,0	45,5
5	143,0	31,0	21,5	45,5
0 опытъ	143,0	30,0	20,0	45,0
1	223,0	143,0	131,0	155,0
2	234,0	161,0	150,0	177,0
3	236,0	168,0	159,0	185,0
4	236,0	170,5	163,5	187,0
5 конечн. ходъ	235,0	169,5	161,5	188,0
6	234,0	168,0	160,0	188,0

7	233,0	168,5	159,0	187,5
8	232,0	168,0	158,0	187,5
τ	99°	99°	99°	99°
P	5,880 gr.;	8,561 gr.;	8,561 gr.	8,561 gr.;
$N+n$	92+5=97;	139,5+1,5.5==147;	141,5+0,75.5==146;	143+0=143.
$\frac{\Delta v}{\Delta r}$	0,0195;	0,0203;	0,0202;	0,0197.

Орто-крезолъ.

$t = 28{,}5°$; $q = 0{,}000752$ ccm.

Время въ мин.	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.
0 ходъ до	47,0	166,0	138,5	53,0
1 опыта въ mm.	48,0	169,0	140,0	56,5
2	49,5	172,0	141,5	59,5
3	51,0	175,0	143,5	62,0
4	52,5	178,0	144,0	64,5
5	54,0	180,0	145,5	66,5
0 опытъ	55,5	180,0	146,0	68,0
1	170,0	300,0	265,0	190,0
2	182,0	315,0	278,0	208,0
3	185,5	321,0	281,0	213,0
4	185,5	324,0	282,0	215,5
5 кон. ходъ	185,5	326,0	283,0	216,5
6	186,0	327,5	283,5	217,0
7	186,0	328,0	284,0	218,5
8	186,0	329,5	285,0	219,0
τ	99°	99°	99°	99°
P	5,880 gr.;	5,880 gr.;	5,880 gr.;	5,880 gr.
$N+n$	130—2=128;	146—12=134;	137—6=131;	148,5—9,5=139
$\frac{\Delta v}{\Delta r}$	0,0213;	0,0223;	0,0218;	0,0231.

Триметилъ-карбинолъ.

$t = 24{,}7°$; $q = 0{,}000752$ ccm.

Время въ мин.	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.
0 ходъ до	81,0	53,5	—3,0	122,0
1 опыта въ mm.	82,5	55,0	—1,5	123,5
2	84,0	56,5	0,0	125,0
3	86,5	58,0	1,0	127,5
4	88,5	59,5	2,5	128,5

5	90,5	61,0	4,0	130,5
0 опытъ	92,0	63,0	7,5	132,0
1	285,0	255,0	201,0	323,0
2	320,0	293,0	241,0	364,0
3	335,0	303,0	248,5	374,5
4	338,0	305,5	251,5	377,5
5 кон. ходъ	339,0	306,0	252,5	378,0
6	341,0	307,0	253,5	379,0
7	342,0	308,0	254,0	380,0
8	343,5	309,0	255,0	381,0
τ	99°	99°	99°	99°
P	5,880 gr.;	5,880 gr.;	5,880 gr.;	5,880 gr.
$N+n$	247—9,5=237,5;	243—7,5=235,5;	245—7=238;	246—8,5=237,5.
$\frac{\Delta v}{\Delta r}$	0,0375;	0,0372;	0,0380;	0,0375

	$t°$	$\frac{\Delta v}{\Delta r}$	$\frac{dp}{dt}$	
Нафталинъ	80,0;	0,0429	0,0355	±0,5%
Орто-нитро-фенолъ	44,5;	0,0271	0,0202	±0,4%
Фенолъ.	40,7;	0,0199	0,0146	±1,5%
Орто-крезолъ	28,5;	0,0221	0,0156	±2,7%
Триметилъ-карбинолъ . . .	24,7;	0,0375	0,0262	±0,5%

Для пяти изслѣдованныхъ веществъ уклоненіе отъ средняго около 1,1%.

	Калорим. $\frac{dt}{dp}$	Найден. $\frac{dt}{dp}$	
Нафталинъ	0,0355	0,0351 Tammann [1])	± 1,1%
		0,0361 Hulett [2])	± 1,7%
Фенолъ	0,0146	0,0144 Hulett [2])	± 1,4%
Орто-нитрофенолъ . .	0,0202	0,0232 Hulett [2])	±14,5%
		0,0191 Гуревичъ	± 5,4%

Калориметрическимъ путемъ полученныя величины $\frac{dt}{dp}$ и найденныя изъ координатъ кривыхъ плавленія для нафталина, фенола и орто-нитро-фенола отличаются въ среднемъ другъ отъ друга менѣе, чѣмъ на 3%, если исключить величину Hullett'a для орто-нитро-фенола. Давленіе p вездѣ выражено въ kg.

---

[1]) Annalen der Physik. III, стр. 176. 1900.

[2]) Zeitschrift f. physik. Chemie. XXVIII, стр. 663 и 666. 1899.

Нѣкоторыя замѣчанія по поводу работы В. Леви «О разсѣяніи электричества въ воздухѣ».

В. В. Шипчинскаго.

Видоизмѣненіе прибора, желательное съ точки зрѣнія выработки лучшихъ методовъ наблюденія, является нежелательнымъ съ точки зрѣнія сравнимости результатовъ. Крайне интересные сами по себѣ результаты наблюденій В. Леви не вполнѣ сравнимы съ результатами, полученными Эльстеромъ и Гейтелемъ и другими, работавшими съ приборомъ, предложеннымъ упомянутыми учеными. Это неудобство, конечно, могло бы быть отчасти устранено сравненіемъ прибора В. Леви съ обычнымъ приборомъ Эльстера и Гейтеля.

Замѣна вычерненнаго разсѣивающаго цилиндра никкелированнымъ, не вносящая по существу никакого улучшенія, могла оказаться и рискованной. Эльстеръ и Гейтель остановились на вычерненномъ мѣдномъ цилиндрѣ въ тѣхъ видахъ, чтобы избѣжать проявленія фотоэлектрическихъ эффектовъ [1]), и наслаивать ихъ на наблюдаемое явленіе, мнѣ кажется, излишне.

При наблюденіяхъ В. Леви не дѣлаетъ никакихъ отмѣтокъ относительно облачности и прозрачности воздуха, хотя Эльстеръ и Гейтель постоянно указываютъ на крайне большую роль этихъ факторовъ въ вопросѣ о разсѣяніи заряда. Это важное опущеніе дѣлаетъ до нѣкоторой степени и самые результаты несравнимыми. Чтобы показать, какъ сильно сказывается вліяніе облачности, приведу одинъ лишь примѣръ изъ наблюденій Эльстера на Шпицбергенѣ [2]): при влажности въ 100°/$_0$ и почти ясномъ небѣ $a+ = 1{,}24$, при влажности также 100°/$_0$ и при покрытомъ небѣ (но безъ дождя) $a+ = 3{,}50$ и $2{,}32$, т. е. разница болѣе, чѣмъ вдвое. Не этимъ ли объясняется обнаруженіе В. Леви увеличенія коэффиціента разсѣя-

---

[1]) Terrestr. Magn and Atmosph. Electr. Dec. 1899 p. 218.

[2]) Physik. Zeit. № 8, Novemb. 1900, p. 116.

нія съ уменьшеніемъ атмосфернаго давленія. Извѣстно вѣдь, что уменьшеніе атмосфернаго давленія у насъ является обыкновенно признакомъ приближенія циклона и сопровождается, какъ увеличеніемъ облачности, такъ и уменьшеніемъ прозрачности воздуха.

Способъ составленія таблицъ рѣшительно непонятенъ. Авторъ не указываетъ ни дней, ни мѣста наблюденій; и по какому признаку отдѣльныя наблюденія распредѣлены по различнымъ таблицамъ, я такъ и не могъ догадаться. Если данныя всѣхъ таблицъ соединить въ одно, то можно доказать цифрами В. Леви все, что угодно, и даже, выбирая (какъ это дѣлаетъ и авторъ) отдѣльныя величины изъ одной и той же таблицы, можно получить какъ разъ обратное тому, что получилъ авторъ. Такъ, въ таблицѣ 5, служащей для доказательства увеличенія коэффиціента разсѣянія съ уменьшеніемъ атмосфернаго давленія, я беру № 46: давленіе 762,5, разсѣяніе—1,973, № 33 давленіе 756, разсѣяніе 1,080; далѣе № 78 давленіе 770,5, разсѣяніе 2,726, № 69 давленіе 731,5, разсѣяніе 1,849. В. Леви говоритъ, что въ 8 часовъ утра и въ 8 ч. вечера разсѣяніе увеличивается, а можно показать и обратное, если помѣстить въ таблицу 7 (чего не дѣлать, я не вижу въ работѣ основаній) величины № 67 таблицы 8 для 12^h55^m пщ; разсѣяніе 5,881 и № 39 таблицы 6 для 7^h40^m пп. разсѣяніе 0,890, и сколько угодно примѣровъ такого рода

Вообще, разобраться въ явленіи, зависящемъ отъ весьма многихъ тѣсно между собою связанныхъ причинъ (каковыми и являются метеорологическіе факторы) очень и очень не легко, почему, я думаю, Эльстеръ и Гейтель и не стремятся сопоставлять разсѣянія со *всѣми* атмосферными явленіями, въ чемъ ихъ упрекаетъ В. Леви, а ограничиваются лишь установленіемъ зависимости отъ нѣкоторыхъ, болѣе рѣзко выражающихся, факторовъ.

При всѣхъ указанныхъ недостаткахъ всеже работа В. Леви заслуживаетъ полнаго вниманія и, къ сожалѣнію, до сихъ поръ является единственной серьезной работой по данному вопросу въ русской наукѣ, такъ какъ работа Рахманова еще не опубликована полностью [1]).

---

[1]) «Метеорол. Вѣст.» 1901. 8, p. 293.

О нагрѣваніи немагнитныхъ стержней токами Фуко.

В. Игнатовскаго.

Въ лабораторіи Электротехническаго института Императора Александра III въ число практическихъ работъ студентовъ, подъ руководствомъ проф. П. Д. Войнаровскаго, входитъ, между прочимъ, слѣдующій опытъ:

Берется индукціонная катушка съ мѣднымъ сердечникомъ и пропускается черезъ нее перемѣнный токъ отъ станціи.

При помощи ваттметра измѣряютъ величину:

$$\mathbf{W} = \mathbf{JE} \cos\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$ [1]

Включая кромѣ того еще вольт- и амметръ, опредѣляютъ отдѣльно $\mathbf{J}$ и $\mathbf{E}$. Такимъ образомъ получимъ:

$$\cos\varphi = \frac{\mathbf{W}}{\mathbf{JE}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Но

$$\mathbf{W} = \mathbf{J}^2 R + \mathbf{W}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

гдѣ $\mathbf{J}^2 R$ есть энергія, расходуемая на Джоулево тепло въ обмоткѣ, сопротивленія R, а $\mathbf{W}_1$ — энергія, поглощаемая токами Фуко въ стержнѣ.

Вынувъ стержень, получимъ другое показаніе ваттметра

$$\mathbf{W}_0 = \mathbf{J}^2 R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

откуда

$$\mathbf{W}_1 = \mathbf{W} - \mathbf{W}_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Опредѣленіе $\mathbf{W}_1$ въ зависимости отъ $\mathbf{J}$ и служитъ конечною цѣлью работы студентовъ.

Въ виду того, что эта зависимость пока опредѣляется только опытнымъ путемъ, мнѣ хотѣлось найти теоретически связь между

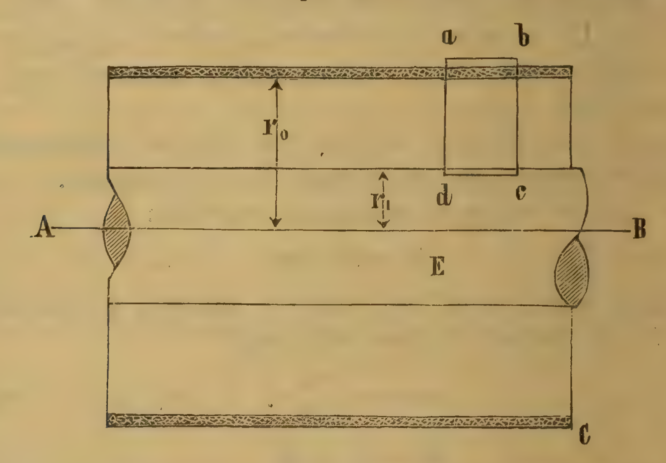
---

[1]) Величины, напечатанныя жирнымъ шрифтомъ, обозначаютъ эффективныя значенія.

W_1 и различными данными опыта, какъ то толщиною стержня, сопротивленіемъ стержня, частотою тока и т. д. Кромѣ того, необходимо опредѣлить коэффиціентъ самоиндукціи катушки, измѣнившійся отъ введенія стержня. Такимъ образомъ и возникла нижеслѣдующая работа.

Мы разберемъ случай, изображенный на рисункѣ. E = цилиндрическій стержень, находящійся внутри обмотки C. Ось стержня AB совпадаетъ съ осью обмотки. Какъ видно изъ рис., радіусъ стержня $r_1 \leqq$ радіусу r_0 обмотки.

Для упрощенія вычисленій мы положимъ, что какъ стержень, такъ и обмотка безконечно длинны. Практически это сводится къ тому, чтобы отношеніе діаметра къ длинѣ было величиною ма-



ленькою. Тогда средняя часть катушки будетъ удовлетворять теоретическимъ условіямъ. Можно также пользоваться и замкнутою системою, напримѣръ торомъ.

Вернувшись къ рис., мы предполагаемъ, что обмотка состоитъ изъ равномѣрно намотанной изолированной проволоки, по которой проходитъ токъ вида $J = J_0 \sin(\omega t - \varphi)$, гдѣ $\omega = \frac{2\pi}{T}$, а T = полный періодъ.

Число оборотовъ на единицу длины стержня обозначимъ черезъ n. Въ виду сравнительно большого періода, какъ вообще при всѣхъ техническихъ случаяхъ, можно считать, что въ нѣкоторый данный моментъ сила тока J одинакова вдоль всей обмотки, а значитъ и вдоль стержня. Тогда, очевидно, и магнитная сила H не будетъ мѣняться вдоль стержня и будетъ лишь функціей времени и радіуса r.

Въ виду принятой функціи для J, мы и для H получимъ, очевидно, функцію такого же вида относительно времени, т. е.

$$H = H_0 \sin(\omega t - \Theta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

гдѣ H_0 и Θ будутъ функціями отъ r, какъ это мы увидимъ дальше.

Чтобы рѣшить интересующій насъ вопросъ, необходимо, прежде всего опредѣлить H въ зависимости отъ r. Для этого необходимо интегрировать общія уравненія электродинамики Максвелля.

Располагая координатную систему такъ, чтобы ось Z-овъ совпала съ осью стержня, преобразовывая уравненія Максвелля для цилиндрическихъ координатъ, пренебрегая токами сдвига и помня, что для нашего случая $\frac{\partial}{\partial z} = 0$, получимъ:

$$4\pi\lambda e = -\frac{\partial H}{\partial r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

и

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{e}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

или

$$-\frac{\partial r H}{\partial t} = \frac{\partial r e}{\partial r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

гдѣ e=электрическая, H=магнитная сила, а λ=удѣльная проводимость. Все выражено въ абсолютныхъ электромагнитныхъ единицахъ. Для мѣди имѣемъ:

$$\lambda = 6{,}6.10^{-4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Изъ (7) и (8) получимъ:

$$4\pi\lambda \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial H}{\partial r} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Уравненіе, справедливое для пространства внутри стержня.

Для упрощенія вычисленій мы введемъ мнимыя величины, что въ виду періодичности H и линейности (10) мы всегда имѣемъ право сдѣлать, т. е. положимъ

$$H = H' e^{i\omega t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

$i = \sqrt{-1}$.

Переходя къ опыту, мы можемъ пользоваться дѣйствительною или мнимою частью отъ (11), что безразлично.

Изъ (10) и (11) получимъ:

$$4\pi\lambda i\omega H' = \frac{\partial^2 H'}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial H'}{\partial r}$$

или

$$\frac{\partial^2 H'}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial H'}{\partial r} + m^2 H' = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

где $$m^2 = -4\pi\lambda i\omega$$

и $$m = \sqrt{2\pi\lambda\omega}\,(1-i) = 2\sqrt{\pi\lambda\omega}\,.\,e^{-i\frac{\pi}{4}} = \beta e^{-i\frac{\pi}{4}} \qquad (13)$$

Какъ интегралъ уравненія (12), получимъ:

$$H' = AJ_0(mr)\,.\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (14)$$

гдѣ A нѣкоторая постоянная, а $J_0(mr)$ есть Бесселева функція перваго рода нулевого порядка аргумента mr. Бесселевой функціей второго рода, служащей вторымъ частнымъ интеграломъ (12), мы не можемъ воспользоваться, такъ какъ она при $r=0$ дѣлается безконечностью какъ lgr.

Съ другой стороны намъ извѣстно, что линейный интегралъ отъ магнитной силы вдоль замкнутаго контура равенъ $4\pi\times$ на весь токъ проходящій черезъ этотъ контуръ.

Взявъ поэтому линейный интегралъ отъ магнитной силы вдоль четыреугольника $abcd$, въ которомъ стороны ab и cd равны единицѣ, параллельны оси AB и расположены, первая внѣ обмотки, т. е. въ пространствѣ, гдѣ $H=0$, а вторая внутри стержня, безконечно близко къ его поверхности, получимъ, пренебрегая токами сдвига внутри этого четыреугольника передъ токомъ проводимости въ обмоткѣ,

$$0{,}4\pi nJ' = AJ_0(mr_1).\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (15)$$

такъ какъ $$J = J'e^{i\omega t}\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (16)$$

и выражено въ амперахъ.

На основаніи того же пренебреженія и въ виду непрывности H мы заключаемъ, что H' есть const. въ пространствѣ между стержнемъ и обмоткою и равна $0{,}4\pi nJ'$.

Поэтому для магнитнаго потока Φ, проходящаго черезъ площадь круга радіуса r_0, мы получимъ слѣдующее выраженіе

$$\Phi = 2\pi\int_0^{r_0} H'rdr = 0{,}4\pi nJ'\,\frac{(r_0^2 - r_1^2)}{2} + A\int_0^{r_1} rJ_0(mr)dr.$$

Изъ (15) слѣдуетъ $$A = \frac{0{,}4\pi nJ'}{J_0(mr_1)}\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (17)$$

Кромѣ того, на основаніи свойствъ Бесселевой функціи имѣемъ

$$\frac{dxJ_1(x)}{dx} = xJ_0(x)\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (18)$$

гдѣ $J_1(x)$ = Бесселева функція перваго рода и перваго порядка аргумента x.

Поэтому

$$\Phi = 0{,}4\pi n\, J' \left\{ \frac{r_0^2 - r_1^2}{2} + \frac{mr_1 . J_1(mr_1)}{m^2 J_0(mr_1)} \right\}$$

или на основанiи (13)

$$\Phi = 0{,}4\pi n J' \left\{ \frac{r_0^2 - r_1^2}{2} + \frac{i}{\beta^2} \cdot \frac{mr_1 J_1(mr_1)}{J_0(mr_1)} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

или введя обозначенiе:

$$\frac{mr_1 J_1(mr_1)}{J_0(mr_1)} = a + ib \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

гдѣ a и b суть дѣйствительныя количества:

$$\Phi = 0{,}4\pi n J' \left\{ \frac{r_0^2 - r_1^2}{2} + \frac{b}{\beta^2} + \frac{ia}{\beta^2} \right\} \quad . \quad . \quad (21)$$

Перейдемъ теперь къ опредѣленiю интересующихъ насъ величинъ коэффицiента самоиндукцiи L и энергiи W_1.

Обозначаемъ черезъ R сопротивленiе обмотки вдоль единицы длины стержня и соотвѣтственную внѣшнюю электродвижущую силу черезъ E.

Очевидно, что E будетъ равно

$$E = E_0 \sin \omega t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

такъ какъ сдвигъ φ тока J мы считаемъ относительно E.

Поэтому на основанiи закона Ома получимъ выраженiе, справедливое для каждаго момента

$$JR = E' + E. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

гдѣ E' = обратная электродвижущая сила индукцiи.

Но

$$E' = -\frac{2\pi n}{10^8} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{r_0} H r dr$$

если E' и E выражены въ вольтахъ.

Вставляя это выраженiе въ (23) и переходя къ мнимымъ величинамъ, получимъ:

$$J'R = -\frac{2\pi n i \omega}{10^8} \cdot \int_0^{r_0} H' r dr + E_0 . \quad . \quad . \quad (24)$$

Или

$$J'R = -\frac{2\pi n i \omega}{10^8} \cdot \Phi + E_0 . \quad . \quad . \quad (24a)$$

Откуда на основаніи (21) получимъ:

$$J'\left\{R - \frac{8\pi^2 n^2 \omega}{10^9.\beta^2} \cdot a + i\omega\left[4\pi^2 n^2 \frac{(r_0^2 - r_1^2)}{10^9} - \frac{8\pi^2 n^2 b}{10^9 \beta^2}\right]\right\} = E_0. \quad . \quad (25)$$

Изъ этого выраженія легко видѣть, что коэффиціентъ самоиндукціи равенъ

$$L = \frac{4\pi^2 n^2 (r_0^2 - r_1^2)}{10^9} - \frac{8\pi^2 n^2 b}{10^9 \beta^2} \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

и полное сопротивленіе Q:

$$Q = R + R', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

гдѣ

$$R' = -a \frac{8\pi^2 n^2 \omega}{10^9.\beta^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

и слѣдовательно:

$$\cos\varphi = \frac{Q}{\sqrt{Q^2 + (\omega L)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

и

$$J = \frac{E_0 \sin(\omega t - \varphi)}{\sqrt{Q^2 + (\omega L)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

а кажущееся сопротивленіе равно R''

$$R'' = \frac{1}{\sqrt{Q^2 + (L\omega)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Энергія, показываемая ваттметромъ, будетъ:

$$W = EJ \cos\varphi = J^2 R + J^2 R' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Откуда искомая величина W_1

$$W_1 = J^2 R' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32a)$$

Для дѣйствительныхъ вычисленій L и W_1 мы должны опредѣлить a и b изъ (20). Для этого мы можемъ, пользуясь нѣкоторыми свойствами Бесселевой функціи, разложить (20) непосредственно въ рядъ и, отдѣливши дѣйствительную и мнимую часть, получить a и b.

Но если это сдѣлать, то для a и b получатся ряды настолько медленно сходящіеся, что для практическаго приложенія, кромѣ развѣ для ничтожныхъ значеній r, они становятся непригодны.

Если же, наоборотъ, разложить въ рядъ отдѣльно числитель и знаменатель въ (20), то для a и b получатся очень удобныя для вычисленій выраженія.

Итакъ.

$$\frac{mr_1 J_1(mr_1)}{J_0(mr_1)} = \frac{1}{J_0(mr_1)} \int_0^{r_1} mr J_0(mr) dmr = \frac{m^2}{J_0(mr_1)} \int_0^{r_1} r J_0(mr) dr \quad . \quad (33)$$

Обозначая дѣйствительную и мнимую часть отъ J_0 (mr) черезъ ξ и η, т. е.

$$J_0(mr) = \xi + i\eta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

и помножая числитель и знаменатель въ (33) на $\xi_1 - i\eta_1$, гдѣ ξ_1 и η_1 значенія ξ и η для $r = r_1$ получимъ

$$a + ib = \frac{m^2}{(\xi_1^2 + \eta_1^2)} \int_0^{r_1} r(\xi + i\eta)(\xi_1 - i\eta_1) dr$$

Откуда, помня (13), получимъ:

$$a = -\frac{\beta^2}{(\xi_1^2 + \eta_1^2)} \int_0^{r_1} (\xi\eta_1 - \eta\xi_1) r dr \quad . \quad . \quad (35)$$

и

$$b = -\frac{\beta^2}{(\xi_1^2 + \eta_1^2)} \int_0^{r_1} (\xi\xi_1 + \eta\eta_1) r dr \quad . \quad . \quad (36)$$

Кромѣ того, мы имѣемъ:

$$\xi = 1 - \frac{z^4}{(2.4)^2} + \frac{z^8}{(2.4.6.8)^2} - \frac{z^{12}}{(2.4...12)^2} + \frac{z^{16}}{(2.4...16)^2} - \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

и

$$\eta = \frac{z^2}{2^2} - \frac{z^6}{(2.4.6)^2} + \frac{z^{10}}{(2.4...10)^2} - \frac{z^{14}}{(2.4...14)^2} + \quad . \quad (38)$$ [1]

гдѣ $z = \beta r$.

На основаніи (37) и (38) получимъ:

$$\int_0^{r} (\xi\eta_1 - \eta\xi_1) r dr = \frac{p^4 . 4^2}{\beta^2} N \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

гдѣ

$$p = \frac{\beta r}{4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

а

$$N = 1 + p^4 \cdot \frac{2}{3} \cdot \left\{ 1 + p^4 \cdot \frac{4}{5.3^2} + p^8 \, \frac{2}{3^3.5,7} + \, . \right\} \, . \quad (41)$$

---

[1]) См. Gray A treatise on Bessel functions. London. 1895. pag. 11 и 26.

$$\xi^2 + \eta^2 = 1 + 8p^4 \left\{ 1 + p^4 \cdot \frac{1}{3} + p^8 \cdot \frac{8}{5.3^4} + p^{12} \frac{1}{7.5.3^4} + . \right\} . \quad (42)$$

$$\int_0^r (\xi\xi_1 + \eta\eta) r dr = \frac{r^2}{2} S \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

гдѣ

$$S = 1 + p^4 \cdot \frac{8}{3} \left\{ 1 + \frac{p^4}{5} + p^8 \cdot \frac{8}{3^3.5.7} + . \right\} . \quad (44)$$

Слѣдовательно:

$$L = \frac{4\pi^2 n^2}{10^9} \left\{ (r_0{}^2 - r_1{}^2) + \frac{S_1}{(\xi_1{}^2 + \eta_1{}^2)} \right\} . \quad . \quad (45)$$

$$R' = \frac{32\pi n^2 p^4 N}{\sigma . (\xi_1{}^2 + \eta_1{}^2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

гдѣ $\sigma = \lambda.10^9$, т. е. удѣльная проводимость въ практическихъ единицахъ.

Какъ видно, L выражено въ квадрантахъ, а R' въ омахъ и обѣ величины относятся, какъ уже было сказано, къ единицѣ длины стержня.

Выведемъ еще отношеніе s между амплитудою отъ H на оси стержня къ амплитудѣ отъ H около обмотки.

Очевидно, что

$$s = \frac{mod.(AJ_0(mr)r = o)}{mod.(AJ_0(mr)r = r_1)} = \frac{1}{\sqrt{\xi_1{}^2 + \eta_1{}^2}} \quad . \quad . \quad (47)$$

Положимъ теперь, что $r_1 = r_0$.

Тогда

$$L = L_1 \frac{\varphi_1}{(\xi_1 + \eta_1{}^2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

гдѣ $L_1 = \frac{4\pi n^2}{10^9} r_1{}^2$ = коэффиціентъ самоиндукціи, соотвѣтствующій случаю, когда стержня нѣтъ.

Положимъ $T = {}^1/_{50}$ sec.
тогда для мѣди $\beta = 1{,}61$

и $\qquad \frac{32\pi}{\sigma} = 15{,}22.10^{-5}$

Для этого случая составлена нижеслѣдующая таблица:

r_1	p	p^4	N	$\xi^2+\mu^2$	$\frac{R'}{n^2}\cdot 10^5$	$\frac{L}{L_1}=\frac{S}{(\xi^2+\eta^2)}$	$s=\frac{T}{\sqrt{\xi^2+\eta^2}}$
0,5	0,201	0,0016	1,001	1,013	0,024	1	1
1,0	0,402	0,026	1,017	1,2096	0,334	0,88	0,91
1,5	0,604	0,132	1,087	2,101	1,075	0,65	0,69
2,0	0,804	0,417	1,289	4,799	1,702	0,46	0,46
2,5	1,006	1,008	1,733	11,752	2,267	0,35	0,29
3,0	1,205	2,1	2,663	30,072	2,831	0,3	0,18
4,0	1,61	6,71	8,515	176,93	4,909	0,26	0,075

Такъ что, напримѣръ, для $r = 3$ cm. $n = 40$, $J = 10$

$$W_1 = 2{,}831.\ 10^{-5}.\ n^2.\ J^2 = 4{,}53 \text{ ватта.}$$

Поэтому стержень въ 3 cm. радіуса при $n = 40$ и $J = 10$, длиною въ 162 cm. поглотитъ на токи Фуко одну лошадиную силу.

Изъ этой таблицы мы видимъ, во первыхъ, что $L < L_1$ и кромѣ того L уменьшается съ увеличеніемъ радіуса; во вторыхъ, что магнитная сила на оси стержня также сильно уменьшается съ увеличеніемъ r.

Интересно опредѣлить зависимость L и R' отъ періода. Поэтому мы опредѣлимъ значеніе этихъ величинъ для весьма малыхъ T, т. е. при большомъ β.

Зная, что для $J_0(x)$ при большомъ аргументѣ x можно принять величину

$$J_0(x) = \frac{\cos\left(\frac{\pi}{4} - x\right)}{\sqrt{2\pi x}} \quad \ldots\ldots\ldots (49)$$

и кромѣ того вообще $J_1(x) = -\frac{\partial J_0(x)}{\partial x}$, ... (49$a$)

получимъ на основаніи (49) и (20) [1]):

$$a + ib = (i+1)\frac{\beta r}{\sqrt{2}}\, \frac{e^{-\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} - e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + i2\cos\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}{e^{-\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + 2\sin\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}$$

[1]) Смотри H. Weber. Die partiel. Differentialgl. d. mathem. Physik. Bd I pag. 162 и 165.

или, пренебрегая $e^{-\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}$ передъ $e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}$,

$$a + ib = -\frac{\beta r}{\sqrt{2}} \cdot \frac{e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + 2\cos\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}{e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + \sin\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} - \frac{\beta r}{\sqrt{2}} \cdot i \cdot \frac{e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} - 2\cos\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}{e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + 2\sin\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}$$

или, наконецъ, пренебрегая величинами $2\cos\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}$ и $2\sin\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}$ передъ $e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}}$, получимъ окончательно

$$a = -\frac{\beta r}{\sqrt{2}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (50)$$

и

$$b = -\frac{\beta r}{\sqrt{2}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (51)$$

и, слѣдовательно, при $r_1 = r_0$

$$L = \frac{8\pi^2 n^2 r_1}{10^9 . \beta\sqrt{2}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (52)$$

и

$$R' = \frac{8\pi^2 n^2 \omega r_1}{10^9 . \beta\sqrt{2}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (53)$$

Для частнаго случая $T = {}^1/_{500000}$, $\beta = 161$, $r_1 = 2{,}5$.

$$\frac{L}{L_1} = 0{,}003 \text{ и } \frac{R'}{n^2} . 10^5 = 273.$$

Сравнивая эти числа съ соотвѣтственными числами таблицы для $r_1 = 2{,}5$, мы видимъ, что при томъ же токѣ W_1 будетъ при меньшемъ періодѣ приблизительно въ сто разъ больше.

Вернемся къ выраженію (32). Это выраженіе намъ показываетъ, что вся энергія $EJ\cos\varphi$, подведенная извнѣ, частью расходуется на Джоулево тепло въ обмоткѣ, а частью на токи Фуко въ стержнѣ. Это соотвѣтствуетъ принципу сохраненія энергіи.

Дѣйствительно, переходя отъ абсолютныхъ къ практическимъ единицамъ, получимъ изъ (7) для количества тепла w, выдѣляющагося въ единицахъ времени и единицѣ объема стержня, величину,

$$w = -\frac{e}{0{,}4\pi}\frac{\partial H}{\partial r},$$

и поэтому для единицы длины стержня получимъ:

$$W = -\int_0^{r_1} \frac{e}{0{,}4\pi}\frac{\partial H}{\partial r} . 2\pi r dr$$

или на основаніи (8a)

$$W = -\frac{1}{0,2}\Big[erH\Big]_{r=r_1} + \frac{1}{0,4}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^{r_1} H^2 r dr \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Но на основаніи закона индукціи

$$2\pi re = -\frac{1}{10^8}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^r 2\pi rHdr.$$

или помня (6)

$$r\,e = -\frac{\omega}{10^8}\int_0^r H_0 r cos(\omega t - \theta)dr.$$

Поэтому

$$-\frac{1}{0,2}\Big[erH\Big]_{r=r_1} = \frac{+\omega H'_0 sin(\omega t - \varphi)}{2.10^7}\int_0^{r_1} H_0 r cos(\omega t - \theta)dr, \quad (55)$$

гдѣ H'_0 значеніе H_0 для $r = r_1$ или, что то же, для $r = r_0$, такъ какъ H'_0 и φ const. для $r_1 \leqq r \leqq r_0$.

Вставляя (55) въ (54), помножая на dt, интегрируя въ предѣлахъ отъ нуля до T и раздѣливъ на T, получимъ:

$$W_1 = \frac{H_0'\omega cos\varphi}{4.10^7}\int_0^{r_1} H_0 r sin\theta dr - \frac{H'_0\omega sin\varphi}{4.10^7}\int_0^{r_1} H_0 r cos\theta dr, \quad (56)$$

такъ какъ $\frac{1}{T}\int_0^T \cos(\omega t - \theta)\sin(\omega t - \varphi)dt = \frac{1}{2}\sin(\theta - \varphi)$

и $\frac{1}{T}\int_0^T \frac{\partial}{\partial t}\int_0^{r_1} H^2 r dr = 0.$

Чтобы опредѣлить (56), обратимся къ выраженіямъ (11) и (14): изъ нихъ получимъ, пользуясь мнимою частью, выраженіе (6), т. е.

$$H = H_0 \sin(\omega t - \theta),$$

гдѣ

$$H_0 = \sqrt{(c^2 + d^2)(\xi^2 + \eta^2)} \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

и

$$-\theta = arctg. \frac{c\eta + d\xi}{c\xi - d\eta}$$

и

$$\left.\begin{aligned} H_0\cos\theta &= c\xi - d\eta \\ H_0\sin\theta &= -(c\eta + b\xi) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

$$A = c + id.$$

Но такъ какъ магнитная сила и токъ по фазѣ не различаются, то на основанiи (15) получимъ

$$0{,}4\pi n J_0 = H'_0 = \sqrt{(c^2 + d^2)(\xi^2_1 + \eta^2_1)},$$

откуда

$$\mathrm{J} = \frac{\sqrt{(c^2+d^2)(\xi^2_1+\eta^2_1)}}{0{,}4\pi n.\sqrt{2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

На основанiи (59) и (58) получимъ изъ (56):

$$\mathrm{W}_1 = \frac{\omega 8\pi^2 n^2.\mathrm{J}^2}{10^9(\xi^2_1 + \eta^2_1)} \int_0^{r_1} (\xi\eta_1 - \eta\xi_1) r dr \quad . \quad . \quad (60)$$

Изъ (28) и (35) мы видимъ, что

$$\mathrm{J}^2 R^1 = \mathrm{W}_1, \text{ ч. т. д.}$$

Въ заключенiе считаю долгомъ выразить глубокую благодарность проф. П. Д. Войнаровскому, натолкнувшему меня на вышеизложенное изслѣдованiе.

14-го марта 1902 г.

Тридцатилѣтіе Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

(1872—1902).

(Прочитано въ засѣданіи Физическаго отдѣленія 12-го марта 1902 г.).

Н. А. Гезехусъ.

11 (24) марта минуло 30 лѣтъ съ тѣхъ поръ, какъ утвержденъ былъ уставъ Физическаго Общества, составляющаго нынѣ Физическое Отдѣленіе Русскаго Физико-Химическаго Общества. Однимъ изъ главныхъ учредителей и первымъ предсѣдателемъ новаго Общества былъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, руководившій имъ до настоящаго времени, въ теченіе тридцати лѣтъ, и которому наше отдѣленіе, чуть не наполовину состоящее изъ его учениковъ, очень многимъ обязано. Дѣлопроизводителемъ и редакторомъ избранъ былъ Д. К. Бобылевъ, а казначеемъ П. П. Фанъ-деръ-Флитъ. Первое засѣданіе состоялось 15 мая. Къ этому времени въ Физическомъ Обществѣ числилось уже 33 члена. Засѣданія 15 мая и 21 сентября были посвящены выборамъ, обсужденію вопроса о печатаніи протоколовъ и докладовъ и другимъ текущимъ дѣламъ. Первыя же научныя сообщенія были сдѣланы въ засѣданіи 12 октября и первымъ выступилъ съ двумя научными докладами Д. И. Менделѣевъ, именно: 1) «О сличеніи двухъ метровъ и двухъ килограммовъ съ нормальными мѣрами Парижской консерваторіи искусствъ и ремеслъ» и 2) Объ особенности результовъ обширныхъ наблюденій Беля (1842 г.) надъ среднею плотностью земли по способу Мичеля и Кавендиша. Въ томъ же засѣданіи было сдѣлано еще сообщеніе Д. А. Лачиновымъ о приборѣ для быстраго заряженія гальваническихъ батарей. Первое научное изслѣдованіе, напечатанное въ «Журналѣ Русскаго Химическаго Общества и Физическаго Общества при Император-

скомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ», преобразованнаго по соглашенію между двумя Обществами изъ бывшаго «Журнала Химическаго Общества», было: «О разсѣяніи электричества въ газахъ» Д. К. Бобылева.

Не смотря на небольшое, вначалѣ, число членовъ, недостатка въ сообщеніяхъ никогда не было. Въ числѣ докладчиковъ за первый годъ существованія Физическаго Общества мы встрѣчаемъ въ протоколахъ засѣданій имена И. П. Алымова, Д. К. Бобылева, Г. К. Брауэра, Д. А. Лачинова, В. В. Лермантова, Д. И. Менделѣева, Ѳ. Ѳ. Петрушевскаго, М. А. Рыкачева и О. Д. Хвольсона (тогда еще студента). Особенно дѣятельное участіе въ научныхъ дѣлахъ юнаго Общества принимали Ѳ. Ѳ. Петрушевскій и Д. И. Менделѣевъ, который, создавъ уже свою знаменитую періодическую систему элементовъ, приступилъ тогда къ своимъ обширнымъ опытамъ надъ расширеніемъ газовъ.

Надо особо отмѣтить засѣданіе 30 марта 1873 г., повлекшее за собою весьма благопріятныя и существенныя послѣдствія для молодого, не окрѣпшаго еще тогда Общества. Въ этомъ засѣданіи Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, закончивъ интересный докладъ о своемъ проектѣ многосторонняго, въ особенности спектральнаго изслѣдованія поверхности луны, предложилъ обратиться письменно отъ имени Общества къ И. Ѳ. Базилевскому, приступившему тогда къ постройкѣ при своемъ домѣ въ Петербургѣ частной астрономической обсерваторіи, изложить ему проектъ предполагаемыхъ изслѣдованій луны и предложить ввести въ кругъ дѣятельности его обсерваторіи всѣ вопросы, касающіеся упомянутаго изслѣдованія. Въ слѣдующемъ, неочередномъ засѣданіи 14 апрѣля было прочитано письмо И. Ѳ. Базилевскаго, служившее отвѣтомъ на письменное сообщеніе, которое было передано ему отъ имени Общества П. П. Вальрондомъ. Въ письмѣ на имя предсѣдателя И. Ѳ. Базилевскій между прочимъ сообщилъ: «Предполагая составить вѣчный капиталъ, процентами коего обсерваторія могла бы поддержать себя и работы Общества, представляю на сей разъ два билета государственнаго банка каждый въ тысячу рублей и покорнѣйше прошу принять лепту эту въ основаніе будущаго неприкосновеннаго капитала обсерваторіи, охранять оный и распоряжаться процентами съ него по благоизволенію и усмотрѣнію Общества». Послѣ прочтенія этого заявленія И. Ѳ. Базилевскій былъ единогласно избранъ первымъ почетнымъ членомъ Физическаго Общества. Благодаря поддержкѣ И. Ѳ. Базилевскаго, близко интересовавшагося дѣлами Физи-

ческаго Общества, въ кассѣ Общества къ концу 1874 г. имѣлось 6.514 рублей, а къ концу 1877 года было уже 10.883 рубля; черезъ 10 лѣтъ, въ 1882 г., капиталъ возросъ до 16.388 р. И. Ѳ. Базилевскій скончался 23 апрѣля 1878 г., вскорѣ послѣ того, какъ и Физическое Общество перестало существовать, какъ отдѣльное учрежденіе, а, соединившись съ Химическимъ Обществомъ, вошло въ составъ Русскаго Физико-Химическаго Общества. Въ первомъ же Общемъ Собраніи (въ апрѣлѣ) И. Ѳ. Базилевскій былъ утвержденъ почетнымъ членомъ новаго Общества.

Соединеніе двухъ Обществъ состоялось по предложенію Д. И. Менделѣева фактически въ январѣ 1878 г. (уставъ же утвержденъ мѣсяцемъ раньше), причемъ 1-ое засѣданіе Физическаго Отдѣленія составило вмѣстѣ съ тѣмъ 51 засѣданіе со времени основанія Физическаго Общества. Къ этому времени при томъ же предсѣдателѣ, Ѳ. Ѳ. Петрушевскомъ, редакторомъ Физическаго отдѣла журнала былъ И. И. Боргманъ, казначеемъ В. В. Лермантовъ и дѣлопроизводителемъ Н. А. Гезехусъ, избранные на эти должности уже раньше 18 декабря 1880 г. Общимъ Собраніемъ былъ утвержденъ почетнымъ членомъ Р. Ф. Х. Общества Д. И. Менделѣевъ, по предложенію отдѣленій Физики (2-го декабря) и Химіи (5 декабря).

Въ 1882 году Физическое Отдѣленіе отпраздновало свой десятилѣтній юбилей устройствомъ довольно обширной выставки приборовъ, показанныхъ въ засѣданіяхъ Физическаго Общества и отдѣленія въ теченіе 10 лѣтъ, прочтеніемъ въ Общемъ Собраніи историческаго очерка дѣятельности Физическаго Общества и избраніемъ своего предсѣдателя, Ѳ. Ѳ. Петрушевскаго, почетнымъ членомъ Русскаго Физико-Химическаго Общества (утвержденіе Общаго Собранія послѣдовало 8-го апрѣля 1882 г.).

Не останавливаясь далѣе на перечисленіи лицъ, дѣлавшихъ сообщенія въ послѣдніе годы (это почти все тѣ же лица, которыя дѣйствуютъ въ Отдѣленіи и понынѣ), я упомяну только о нѣкоторыхъ болѣе или менѣе выдающихся событіяхъ, въ которыхъ наше Отдѣленіе пропроявляло свою дѣятельность.

Главнѣйшее изъ нихъ—снаряженіе экспедиціи для наблюденія полнаго солнечнаго затменія 7 (19) августа 1887 г. Главнымъ организаторомъ этой экспедиціи былъ Н. Г. Егоровъ предсѣдатель особой коммиссіи, выбранной Физическимъ Отдѣленіемъ. Результатъ наблюденій, между которыми особенно выдѣляются сдѣланные Н. Н. Хамонтовымъ прекрасные фотографическіе снимки солнечной короны, напечатаны въ нашемъ журналѣ и изданы также отдѣльной книгой.

Нѣкоторое участіе Физ. Отдѣленіе принимало и въ организованной Астрономическимъ Обществомъ экспедиціи (1896 г.), которой оно предоставило въ распоряженіе принадлежащіе ему приборы, бывшіе и въ первой экспедиціи.

Слѣдуетъ упомянуть еще о съѣздахъ естествоиспытателей, на которыхъ Физическое Отдѣленіе принимало самое дѣятельное участіе, и члены его играли болѣе или менѣе видную роль. Такъ, на съѣздѣ 1879 г. общее вниманіе привлекали доклады нашего сочлена, теперь уже покойнаго, Яблочкова, своими изобрѣтеніями значительно способствовавшаго поразительному развитію современной электротехники, которая вообще многимъ обязана рускимъ ученымъ и изобрѣтателямъ. Припомнимъ здѣсь кстати, что въ числѣ членовъ учредителей Физическаго Общества находился академикъ Якоби, и что въ засѣданіяхъ нашего Общества дѣлали сообщенія о своихъ изобрѣтеніяхъ въ области электротехники гг. Лодыгинъ, Лачиновъ, Чиколевъ и въ позднѣйшее время (1895 г.) А. С. Поповъ (безпроволочный телеграфъ). На съѣздѣ 1889 г. были также сдѣланы членами Отдѣленія интересныя сообщенія и показаны прекрасные опыты. Но особенно блестящій успѣхъ, какъ всѣ помнятъ, выпалъ на долю физической секціи послѣдняго съѣзда (декабрь 1901 г.), благодаря главнымъ образомъ организаторамъ ея, Ѳ. Ѳ. Петрушевскому, И. И. Боргману, О. Д. Хвольсону и др., а также и иногороднимъ нашимъ сочленамъ, которымъ мы обязаны обильными и прекрасными докладами, обзорами и опытами.

Въ заключеніе я приведу тѣ слова, которыми я началъ составленный мною 20 лѣтъ тому назадъ историческій очеркъ десятилѣтней дѣятельности Физическаго Общества, а также и тѣ слова, которыми я закончилъ приготовленную мною для Энциклопедическаго словаря статью о Физико-Химическомъ Обществѣ при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ. Первый очеркъ я началъ такъ: «Можно безъ преувеличенія сказать, что исторія Русскаго Физическаго Общества есть вмѣстѣ съ тѣмъ исторія физики въ Россіи за послѣднія дѣсять лѣтъ. Съ основанія Физическаго Общества почти все, что касается физики въ Россіи, сосредоточивается исключительно въ немъ, отражаясь тѣмъ или инымъ путемъ и оставляя въ немъ во всякомъ случаѣ свой слѣдъ.» (Въ скобкахъ можно сказать, что теперь это уже не совсѣмъ вѣрно). Закончилъ же я послѣднюю статью такимъ образомъ»: «Изъ этого краткаго очерка можно заключить о вполнѣ упрочившемся и притомъ первенствующемъ положеніи Русскаго Физико-Химическаго Общества

среди многихъ другихъ подобныхъ научныхъ обществъ въ Россіи, какъ по времени его существованія и числу его членовъ, такъ и по научному его значенію».—Намъ предстоитъ теперь приложить всѣ наши силы, чтобы не только сохранить, но по возможности возвысить до прежняго уровня то первенствующее положеніе нашего Общества, которое создалось его тридцатилѣтней дѣятельностью.

ПРОТОКОЛЪ

203 (253)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

12-го марта 1902 года.

Въ засѣданіи присутствуетъ 40 членовъ Отдѣленія.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

1) Предсѣдатель читаетъ отъ имени Совѣта Отдѣленія предложеніе, подписанное 76 членами, слѣдующаго содержанія:

«Въ Совѣтъ Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества. Мы, нижеподписавшіеся члены Физическаго Отдѣленія, побуждаемые желаніемъ сохранить и въ будущемъ ту тѣсную связь, которая установилась между нашимъ отдѣленіемъ и его учредителемъ и первымъ предсѣдателемъ, руководившимъ имъ съ неустанной энергіей и сердечностью въ теченіе почти тридцати лѣтъ, просимъ Совѣтъ представить на утвержденіе ближайшаго собранія предложеніе объ избраніи Ѳедора Ѳомича Петрушевскаго почетнымъ предсѣдателемъ Отдѣленія и Совѣта Отдѣленія».

При этомъ предсѣдатель заявляетъ, что согласно § 8 Устава Общества отдѣленіе имѣетъ право избирать себѣ почетнаго предсѣдателя.

Предложеніе принято единогласно при общемъ одобреніи. Ѳ. Ѳ. Петрушевскій сердечно благодаритъ и по предложенію Н. А. Гезехуса занимаетъ предсѣдательское мѣсто.

2) Н. А. Гезехусъ читаетъ историческую замѣтку по поводу исполнившагося 11-го марта 30-лѣтія Физическаго Отдѣленія (напечатана въ Журналѣ).

3) Дѣлопроизводитель сообщаетъ о желаніи вступить въ члены Отдѣленія слѣдующихъ лицъ: Евгенія Львовича Коринескаго, завѣдующаго мастерскою телеграфіи безъ проводовъ Кронштадскаго порта (рекомендуютъ: А. С. Поповъ, Г. А. Любославскій, Н. Н. Георгіевскій); Александра Андреевича Брандта, Профессора Института Инженеровъ Путей Сообщенія Имп. Александра I (реко-

мендуютъ Н. А. Гезехусъ, Н. Н. Георгіевскій, А. Н. Георгіевскій); Валеріана Валеріановича Шипчинскаго, наблюдателя Константиновской магнитной обсерваторіи въ Павловскѣ (рекомендуютъ: А. И. Воейковъ С. А. Совѣтовъ, Г. А. Любославскій); Александра Александровича Червень-Водали, преподавателя 2-ой СПБ. гимназіи (рекомендуютъ: С. И. Покровскій, А. Н. Померанскій, Э. П. Цытовичъ).

4) Обсуждается § 1 Правилъ Отдѣленія въ редакціи, предложенной Совѣтомъ: «§ 1. Избраніе (см. § 5 Устава) въ дѣйствительные члены физическаго отдѣленія лицъ, заявившихъ своевременно о своемъ желаніи вступить въ составъ Общества, можетъ производиться только въ томъ засѣданіи, на которомъ присутствуетъ кромѣ должностныхъ лицъ еще не менѣе 10 членовъ. Вновь избранный членъ представляется Отдѣленію предсѣдателемъ. Отдѣленіе можетъ имѣть почетныхъ членовъ. Они утверждаются въ засѣданіи Отдѣленія послѣ мотивированнаго представленія совѣта, сдѣланнаго на основаніи письменныхъ заявленій болѣе половины всѣхъ членовъ Отдѣленія».

Въ преніяхъ, возникшихъ по поводу этого параграфа, приняли участіе О. Д. Хвольсонъ, Ф. Н. Индриксонъ, М. А. Рыкачевъ, А. Л. Корольковъ, Н. Г. Егоровъ, Н. А. Гезехусъ, Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, В. Л. Розенбергъ и Е. А. Роговскій.

По предложенію предсѣдателя рѣшеніе этого вопроса, въ виду § 18 Правилъ Отдѣленія, отлагается до слѣдующаго засѣданія.

5) М. А. Рыкачевъ очерчиваетъ въ краткихъ словахъ научную дѣятельность И. П. де-Колонга.

По предложенію докладчика, собравшіеся члены почтили вставаніемъ память покойнаго ученаго дѣятеля.

6) Н. А. Гезехусъ читаетъ телеграммы, поздравляющія Отдѣленіе съ исполнившимся тридцатилѣтіемъ дѣятельности: изъ Москвы отъ отъ гг. Умова, Соколова, Кастерина и Колли, изъ Одессы—отъ гг. Шведова и Вейнберга, изъ Харькова—отъ г. Погорѣлки.

7) Товарищемъ дѣлопроизводителя читается протоколъ предыдущаго засѣданія.

8) Н. Н. Оглоблинскій дѣлаетъ сообщеніе: «О нѣкоторыхъ опытахъ И. П. де-Колонга». (Замѣтка будетъ на печатана).

9) В. С. Игнатовскій дѣлаетъ сообщеніе: «О нагрѣваніи стержней токами Фуко» (напечатано въ журналѣ).

Дѣлаетъ замѣчаніе Н. А. Булгаковъ.

10) П. В. Котурницкій дѣлаетъ сообщеніе: «Объ энергіи и энтропіи смѣси» (напечатано въ журналѣ).

Дѣлаетъ замѣчаніе О. Д. Хвольсонъ.

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Объ отношеніяхъ между кристаллическимъ и жидкимъ состояніями.

(Обзоръ работъ автора съ 1896 г. до 1902 года, представленный въ соединенномъ Засѣданіи Русскаго Физико-Химическаго Общества и секцій Физики и Химіи XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей 27 декабря 1901 г.).

Г. Таммана.

Изъ изслѣдованій R. Bunsen'а, J. и W. Thomson'овъ мы знаемъ, что давленіе вліяетъ на точку плавленія. Мы можемъ даже напередъ опредѣлить это вліяніе, когда мы знаемъ температуру точки плавленія и измѣненія объема и энергіи въ механической мѣрѣ, Δv и R, при плавленіи. Въ самомъ дѣлѣ мы имѣемъ, по Clapeyron'у и Clausius'у, для всѣхъ трехъ кривыхъ равновѣсія фазъ одного вещества:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R}.$$

Но такъ какъ значенія Δv и R зависятъ отъ давленія и температуры, то намъ, при нашихъ очень ограниченныхъ прямыхъ свѣдѣніяхъ о зависимости измѣненій объема и энергіи при плавленіи, извѣстно было только начальное направленіе кривой плавленія.

Какъ извѣстно, кривыя упругости пара для жидкостей идутъ отъ тройной точки — газообразнаго, жидкаго и кристаллическаго состоянія—до критической точки. Если температура перейдетъ эту конечную точку кривой упругости, то при какомъ угодно большомъ давленіи раздѣленіе вещества на части жидкую и газообразную уже не можетъ произойти.

По аналогіи съ кривыми упругости пара предполагали, что и кривымъ плавленія слѣдуетъ приписать нѣкоторую критическую

точку, при чемъ измѣненія объема Δv и энергіи R въ одной точкѣ состоянія должны принять нулевое значеніе.

Однако, ближайшее разсмотрѣніе не даетъ права на такое заключеніе по аналогіи и приводитъ къ *обратному* положенію, что *для кривой плавленія не можетъ быть критической точки*, такъ какъ Δv и R на этой кривой въ одной и той же точкѣ состоянія *не* могутъ вмѣстѣ переходить черезъ нулевое значеніе. Всего легче прійти къ этому заключенію, если разсматривать плавленіе или противоположный ему процессъ кристаллизаціи съ молекулярно-кинетической точки зрѣнія. Тогда жидкость и газъ представляются, какъ совершенно безпорядочное собраніе молекулъ, кристаллъ же, напротивъ,—какъ система молекулъ, которыя совершаютъ извѣстныя движенія около точекъ нѣкоторой пространственной рѣшетки. Ясно, что, если вещество наполняетъ пространство въ видѣ газа и жидкости, то равенству удѣльныхъ объемовъ жидкости и газа соотвѣтствуетъ также и равенство ихъ энергій. Напротивъ, если частицы вещества заполняютъ одинаковыя пространства въ формѣ кристалла и въ формѣ жидкости, то ихъ энергіи не будутъ равны, потому что расположеніе молекулъ въ обѣихъ фазахъ будетъ различное. То же самое можно утверждать, если вещество представляется въ формѣ двоякаго рода полиморфныхъ кристалловъ. Когда для системы изъ жидкости и пара въ двухъ фазахъ измѣненіе объема при перемѣнѣ состоянія приближается къ нулевому значенію, то то же самое будетъ и для измѣненія энергіи. Въ системахъ же, въ которыхъ вещество находится, по крайней мѣрѣ, въ одной кристаллической фазѣ, измѣненіе энергіи при перемѣнѣ состоянія будетъ еще сохранять конечныя значенія въ то время, когда измѣненіе объема уже доходитъ до нуля.

Предполагали далѣе, что, по аналогіи съ непрерывностью газоваго и жидкаго состоянія выше критической точки, можно говорить и о непрерывности между состояніями кристаллическимъ и жидкимъ; однако, нельзя не видѣть, что представленіе непрерывнаго измѣненія свойствъ кристалла до свойствъ изотропнаго вещества находится въ противорѣчіи съ нашими кристаллографическими познаніями. Если бы мы захотѣли допустить такую непрерывность, то должны были бы выбросить за бортъ законъ раціональности индексовъ, и кристаллографическая систематика обратилась бы въ одинъ непрерывный рядъ формъ. Но отъ подобнаго предпріятія—чтобы не идти въ разрѣзъ съ опытными данными — откажутся, вѣроятно, даже и тѣ, кто враждебно относится къ атомистикѣ. Прямой опытъ учитъ,

что, если правильно расположенная группа молекулъ теряетъ это расположеніе, то всегда происходитъ скачкообразное измѣненіе, по крайней мѣрѣ, одной части ея свойствъ, что́ совершенно понятно и съ точки зрѣнія теоріи пространственныхъ рѣшетокъ, потому что число пространственныхъ рѣшетокъ, по которымъ могутъ расположиться молекулы вещества, тѣсно ограничено, и непрерывный переходъ одной пространственной рѣшетки въ другую исключается кристаллографической наукою. Перенесеніе принципа непрерывности отъ измѣненія жидкаго и газообразнаго состоянія на превращеніе полиморфныхъ кристаллическихъ видовъ или на процессъ кристаллизаціи совершенно неудачно и въ своихъ дальнѣйшихъ выводахъ, напр., въ представленіи непрерывныхъ изотермъ, приводитъ даже къ различнымъ несообразностямъ. Поэтому въ основаніе дальнѣйшаго разсмотрѣнія необходимо положить *принципъ прерывнаго измѣненія свойствъ при образованіи кристаллической фазы.*

1. Нейтральныя кривыя.

Наша ближайшая главная задача есть опредѣленіе давленій и температуръ, при которыхъ измѣненія объема и энергіи кристаллизаціи обращаются въ нуль. Чтобы опредѣлить положеніе поверхностей объемовъ вещества въ жидкомъ и кристаллическомъ состояніяхъ, необходимо обратить вниманіе на то, что по опыту при одной и той же температурѣ сжимаемость, $\frac{d_T v}{dp}$, кристалла всегда *меньше*, чѣмъ сжимаемость этого же вещества въ расплавленномъ состояніи. Это согласуется также съ другими данными. По Amagat сжимаемость жидкостей съ возрастаніемъ давленія убываетъ; когда жидкость кристаллизуется, то въ случаѣ, если не происходитъ полимеризаціи, будетъ наблюдаться исключительно сокращеніе; внутреннее давленіе, такимъ образомъ, при кристаллизаціи возрастаетъ вслѣдствіе этого можно также ожидать, что сжимаемость кристалла будетъ меньше, чѣмъ сжимаемость того же вещества въ жидкомъ состояніи.

Но, если вѣрно неравенство:

$$\frac{d_T v'}{dp} > \frac{d_T v''}{dp},$$

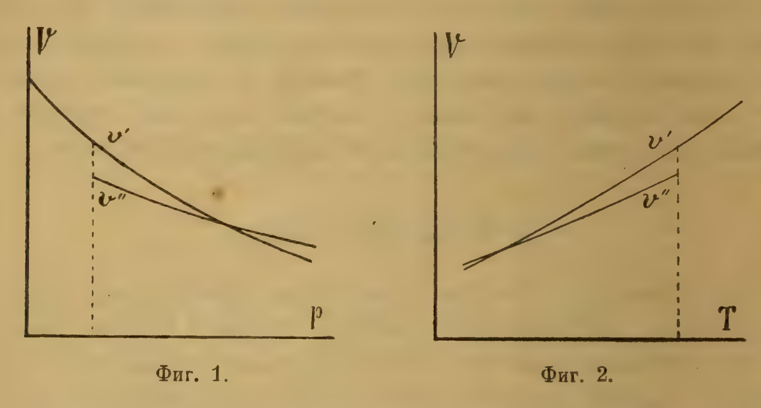
то при нѣкоторомъ конечномъ давленіи объемная изотерма кристалла должна пересѣчься изотермой жидкости.

*

Такимъ же образомъ можно и для коэффиціента расширенія, $\frac{d_p v}{dT}$, при постоянномъ давленіи вывести отношеніе:

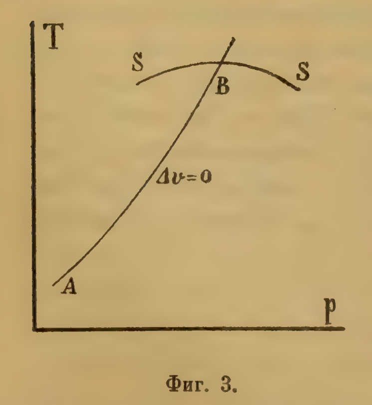
$$\frac{d_p v'}{dT} > \frac{d_p v''}{dT}.$$

Благодаря этому соотношенію изобары кристалла и жидкости, если идти отъ точки плавленія къ болѣе низкимъ температурамъ, сближаются между собою и могутъ даже пересѣчься, что, судя по экстраполяціи, у нѣкоторыхъ веществъ дѣйствительно и наступаетъ выше температуры абсолютнаго нуля.



Фиг. 1. Фиг. 2.

При возрастаніи давленія точка пересѣченія изобаръ передвигается къ высшимъ температурамъ; это отвѣчаетъ сдвиженію къ высшимъ давленіямъ и точки пересѣченія изотермъ при повышеніи температуры.



Фиг. 3.

Если мы вообразимъ себѣ, что къ плоскости (pT) возставлены перпендикуляры, длины которыхъ пропорціональны удѣльному объему тѣла въ кристаллическомъ и жидкомъ состояніи, и прослѣдимъ объемы жидкости также и въ состояніи переохлажденія, то получимъ двѣ поверхности объемовъ, пересѣкающіяся вдоль одной пространственной кривой; проекція этой кривой на плоскости (pT), кривая AB, даетъ намъ температуры и давленія, при которыхъ удѣльные объемы жидкости равны уд. объемамъ кристалла. Назовемъ ее *нейтральной кривой.* При состояніяхъ

налѣво отъ нея объемъ жидкости больше, чѣмъ объемъ кристалла, направо отъ нея имѣетъ мѣсто обратное отношеніе.

Положеніе нейтральной кривой AB на плоскости (pT) для различныхъ веществъ различно; у каждаго полиморфнаго вида кристалловъ она имѣетъ свое особенное положеніе и форму. У многихъ легкоплавкихъ веществъ кривая AB пересѣкаетъ ось T недалеко отъ точки абсолютнаго нуля, у трудноплавкихъ силикатовъ ось T при положительныхъ значеніяхъ T не пересѣкается. Часть кривой плавленія или превращенія, которая лежитъ вблизи точки пересѣченія ея съ нейтральной кривой AB, должна имѣть форму, показанную кривой ss; эта точка пересѣченія отвѣчаетъ максимальной температурѣ плавленія, потому что Δv въ точкѣ пересѣченія кривыхъ мѣняетъ свой знакъ, между тѣмъ какъ R сохраняетъ еще конечное значеніе, вслѣдствіе чего здѣсь $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R} = 0$.

2. Изслѣдуемъ, при какихъ температурахъ и давленіяхъ разности энергій для одинаковыхъ массъ веществъ въ жидкомъ и кристаллическомъ состояніяхъ проходятъ черезъ нулевое значеніе. Какъ извѣстно, для постояннаго давленія имѣетъ мѣсто отношеніе:

$$\frac{d_p R}{dT} = C'_p - C''_p,$$

гдѣ R теплота плавленія, C'_p и C''_p удѣльныя теплоты жидкости и кристалла при постоянномъ давленіи; все измѣрено въ механической мѣрѣ. Но опытъ учитъ, что при одинаковой температурѣ и одинаковомъ давленіи удѣльная теплота жидкости всегда больше, чѣмъ уд. теплота различныхъ видовъ кристалловъ, которые могутъ изъ нея происходить. Этотъ результатъ можно предвидѣть заранѣе: какъ извѣстно, $\frac{d_T C_p}{dp} = -T \frac{d^2 v}{dT^2}$, и такъ какъ $\frac{d^2 v}{dp^2}$ для жидкостей положительно и при кристаллизаціи внутреннее давленіе возрастаетъ, то слѣдуетъ ожидать, что уд. теплота будетъ убывать.

Хотя были опубликованы нѣкоторыя измѣренія, которыя показывали для кристалла удѣльную теплоту бòльшую, чѣмъ для того же вещества въ жидкомъ состояніи, однако изслѣдованіе А. Д. Богоявленскаго выяснило, что эти уклоненія происходили благодаря недостаточной чистотѣ изслѣдованныхъ препаратовъ, вслѣдствіе чего понижалась точка плавленія и часть теплоты плавленія вошла въ счетъ уд. теплоты кристалла. При хорошемъ очищеніи препаратовъ эти уклоненія исчезали.

Такъ какъ $C'_p > C''_p$, то $\frac{d_p R}{dT}$ всегда положительно и вслѣд-

ствіе этого при паденіи температуры величина R должна уменьшаться и можетъ переходить черезъ нулевое значеніе къ отрицательнымъ величинамъ,—изобары энергій сближаются другъ съ другомъ при уменьшеніи температуры, исходя отъ точки плавленія, и могутъ пересѣчься.

Чтобы изслѣдовать, какъ измѣняется съ давленіемъ разность энергіи R, мы воспользуемся нашими знаніями объ измѣненіи на кривой плавленія теплоты плавленія. Оказалось, что послѣдняя у нѣкоторыхъ веществъ измѣняется очень мало для интервала давленій въ 2500 kgr. Соотвѣтственно этому можно написать:

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = \frac{d_p R}{dT} + \frac{d_p R}{dp} \left(\frac{dp}{dT}\right) = 0 \text{ или:}$$

$$\frac{d_T R}{dp} = - \frac{d_p R}{dT} \left(\frac{dT}{dp}\right).$$

$\frac{d_T R}{dp}$, такимъ образомъ, отрицательное, такъ какъ $\frac{d_p R}{dT}$ и $\left(\frac{dT}{dp}\right)$ положительны.

Если опять провести перпендикуляры къ плоскости pT, длины которыхъ пропорціональны энергіямъ тѣла въ кристаллическомъ и жидкомъ состояніи, то обѣ поверхности энергій съ уменьшеніемъ температуры и возрастаніемъ давленія будутъ сближаться между собою и, наконецъ, пересѣкутся по одной пространственной кривой, проекція которой CD на плоскости Tp съ возрастаніемъ давленія поднимается къ высшимъ температурамъ.

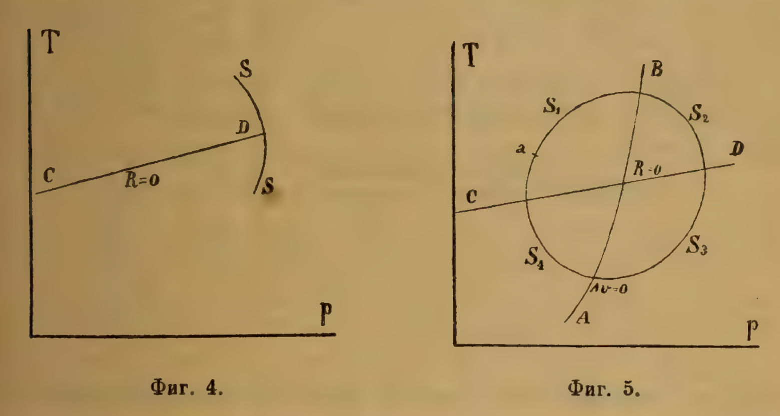
Выше CD теплота плавленія положительна, ниже CD — отрицательна. Часть кривой плавленія, лежащая вблизи точки пересѣченія ея съ нейтральной кривой CD, должна имѣть форму, представленную черезъ ss, ибо $\frac{dT}{dp}$ въ самой точкѣ пересѣченія будетъ безконечно велико, такъ какъ R здѣсь равно нулю, а $\Delta v T$ имѣетъ конечное значеніе.

2. **Идеальная форма кривой плавленія.**

Чтобы при дальнѣйшемъ разсмотрѣніи намъ не мѣшали другія кривыя равновѣсія, предположимъ, что кривыя упругости пара не пересѣкаютъ кривую плавленія и что вещество кристаллизуется только въ одной формѣ кристалловъ. Положимъ далѣе, что обѣ нейтральныя кривыя, на которыхъ Δv и R проходятъ черезъ нулевое значеніе, даны.

Обѣ нейтральныя кривыя пересѣкаются въ одной точкѣ; въ этой точкѣ состояній разности энергіи и объемовъ кристалла и жидкости будутъ, такимъ образомъ, одновременно нуль; слѣдовало бы, повидимому, думать, что эта точка должна быть критическою на кривой плавленія, однако, можно показать, что она не можетъ лежать на кривой плавленія, а окружена этой послѣдней. Нашъ путеводитель есть извѣстное уравненіе: $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R}$, которое даетъ намъ вѣрное направленіе кривой плавленія.

Если начать для обыкновеннаго случая расширенія и поглощенія теплоты при плавленіи съ точки состояній a фиг. 5, то кривая плавленія должна подниматься, пока она не пересѣчетъ нейтральную



Фиг. 4. Фиг. 5.

кривую, $\Delta v = 0$, и потомъ падать, какъ слѣдуетъ изъ уравненія. Противъ этого можно было бы возразить, что кривая плавленія не должна непремѣнно пересѣкать нейтральную кривую, но она можетъ идти отъ a къ безконечно высокимъ температурамъ,не пересѣкая нейтральную кривую $\Delta v = 0$. Однако, такое предположеніе недопустимо: теплота плавленія при постоянномъ давленіи съ повышеніемъ температуры возрастаетъ, поэтому $\frac{dT}{dp}$ не можетъ быть безконечной величиной, прежде чѣмъ она (кривая плавленія) пересѣчетъ нейтральную кривую $\Delta v = 0$. Также и когда кривая плавленія проходитъ сначала круче, чѣмъ нейтральная кривая $\Delta v = 0$, то должна всеже придти къ пересѣченію съ послѣдней, если только вообше имѣетъ мѣсто неравенство: $\frac{d_T v'}{dp} > \frac{d_T v''}{dp}$.

Опытъ далѣе показалъ, что всѣ извѣстныя кривыя плавленія безъ исключенія загибаются къ оси p, вслѣдствіе этого точка пересѣченія

кривой плавленія съ нейтральной $\Delta v=0$ по экстраполяціи лежитъ часто приблизительно при 10.000 kgr., въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже при 5000 kgr. Послѣ пересѣченія съ кривой $\Delta v=0$ кривая плавленія будетъ падать, пока въ точкѣ пересѣченія съ нейтральной кривой $R=0$ не станетъ $\frac{dT}{dp}=\infty$, потомъ кривая плавленія принимаетъ обратное направленіе и идетъ при пониженіи давленія отъ высшихъ температуръ къ низшимъ, чтобы при вторичномъ пересѣченіи съ нейтральной кривой $\Delta v=0$ пройти черезъ minimum, потомъ съ уменьшеніемъ давленія подняться до высшихъ температуръ и, наконецъ, послѣ вторичнаго пересѣченія нейтральной кривой $R=0$, съ возрастаніемъ давленія подняться до высшихъ температуръ и опять возвратиться въ начальную точку состояній *a*. Знаки разностей энергій и объемовъ, отъ которыхъ зависитъ знакъ $\frac{dT}{dp}$, для четырехъ квадрантовъ, на которые кривая плавленія разсѣкается обѣими нейтральными кривыми, сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ.

Квадрантъ.	Теплота плавленія R	Измѣненіе объема. Δv	$\frac{dT}{dp}$	$\frac{d^2T}{dp^2}$
1	+	+	+	—
2	+	—	—	—
3	—	—	+	+
4	—	+	—	+

Каждая нейтральная кривая дважды пересѣкается кривой плавленія и всякій разъ точка пересѣченія обѣихъ нейтральныхъ кривыхъ должна лежать между этими точками пересѣченія; такимъ образомъ, кривая плавленія окружаетъ точку пересѣченія обѣихъ нейтральныхъ кривыхъ.

Измѣреніями, которыя приводятся ниже, доказано предположеніе, имѣющее молекулярно-кинетическое основаніе, что Δv и R на кривой плавленія не могутъ въ одной точкѣ поля состояній проходить черезъ нулевое значеніе. Но какимъ образомъ выходитъ, что Δv и R могутъ оба обратиться въ нуль въ одной и той же точкѣ поля состояній, которое лежитъ внутри поля кривой плавленія? Отвѣта на этотъ вопросъ опять слѣдуетъ искать въ молекулярныхъ отношеніяхъ. Такъ какъ въ большинствѣ случаевъ при кристаллизаціи въ обыкновенныхъ условіяхъ, по всей вѣроятности, не происходитъ измѣненія молекулярнаго вѣса, то предположеніе различнаго содержанія энергіи при одинаковомъ удѣльномъ объемѣ для кристалла и жидкости приводитъ къ различію потенціальной мо-

лекулярной энергіи. Но въ жидкостяхъ съ уменьшеніемъ температуры происходятъ полимеризаціи молекулъ, какъ, повидимому указываютъ на это результаты нѣкоторыхъ изслѣдованій послѣднихъ дѣсятилѣтій. Благодаря отдачѣ теплоты полимеризаціи энергія жидкости будетъ уменьшаться и черезъ это разница между энергіями переохлажденной жидкости и кристалла при уменьшеніи температуры будетъ покрываться при высшихъ температурахъ, чѣмъ въ томъ случаѣ, еслибы въ жидкости не наступала полимеризація. Въ точкѣ пересѣченія обѣихъ нейтральныхъ кривыхъ молекулы въ въ кристаллѣ и переохлажденной жидкости будутъ, такимъ образомъ, отчасти различны, а отсюда здѣсь можетъ происходить и равенство объемовъ и энергій, которое не наступаетъ на кривой плавленія. Maximum и minimum кривой плавленія будутъ относиться тогда къ двумъ, если угодно, различнымъ жидкостямъ, изъ которыхъ одна есть полимеръ другой, а остальныя части кривой плавленія отвѣчать физически гомогеннымъ смѣсямъ обоихъ полимерныхъ видовъ молекулъ, находящихся въ равновѣсіи съ кристалломъ, молекулы котораго, какъ принимается для простоты, не полимеризованы. Можетъ быть, существуютъ случаи, въ которыхъ разность энергій кристалла и жидкости покрывается иными перемѣщеніями въ молекулѣ жидкости. Во всякомъ случаѣ, расплавленный кристаллъ при сильныхъ переохлажденіяхъ въ состояніи жидкости высшей вязкости—въ состояніи такъ наз. аморфнаго твердаго вещества — часто замѣчательнымъ образомъ отличается и въ химическомъ отношеніи отъ кристалла, изъ котораго онъ образовался. Такъ, трехсѣрнистая сурьма въ кристаллическомъ состояніи металлическаго вида (сурьмяный блескъ—сѣрый порошокъ), въ аморфномъ—красное прозрачное стекло; кристаллическое вещество проводитъ электрическій токъ, аморфное есть изоляторъ. У силикатовъ при обыкновенной температурѣ, такимъ образомъ, при сильныхъ переохлажденіяхъ, находятъ что кристаллическій силикатъ не растворяется въ кислотахъ, между тѣмъ какъ аморфный легко кислотами разлагается. Аналогично съ этимъ кристаллическій борнокислый литій растворяется въ водѣ необыкновенно медленно, между тѣмъ какъ аморфный растворяется очень быстро.

3. **Положеніе нейтральныхъ кривыхъ въ двухъ спеціальныхъ случаяхъ.** (Livre jubilaire dédié à H. A. Lorentz 1900, p. 108).

Такъ какъ жидкій бензофенонъ въ большой массѣ и долгое время можетъ быть сохраняемъ переохлажденнымъ, то для его

постояннаго кристаллическаго вида, плавящагося при 48°,1, были произведены нѣкоторыя опредѣленія, съ помощью которыхъ можно экстраполировать координаты нейтральной кривой $\Delta v=0$. Кривая плавленія была установлена отъ 48°,1 при давленіи $p=1$ kgr. до 129°,92 при давленіи 3559 kgr. Ея ходъ даютъ формулы

$$p=36{,}45\ (t-48{,}1)+0.087\ (t-48.1)^2 \text{ или}$$
$$t=48{,}10+0{,}02757\ p-0.00000136p^2$$

первая съ средней погрѣшностью въ 10 kgr., вторая съ средней погрѣшностью въ 0.°27. Изъ второй формулы для координатъ максимальной точки плавленія, для которой $\Delta v=0$, слѣдуетъ $p=10000$ kgr. и $t=190°$. Далѣе было произведено нѣсколько опредѣленій Δv при 40° между 300 и 2240 kgr., изъ нихъ оказывается, что Δv при изотермическомъ измѣненіи давленія при 40° и при 6000 kgr. проходитъ черезъ нулевое значеніе. Равнымъ образомъ, изъ изотермическихъ опредѣленій Δv при 0°, которыя были произведены между 300 и 1100 kgr., оказалось, что Δv при этой температурѣ проходитъ черезъ нулевое значеніе при давленіи въ 5700 kgr. Наконецъ, изъ коэффиціентовъ расширенія жидкаго и кристаллическаго бензофенона, найденныхъ В. Култашевымъ, при давленіи $p=1$ и значеніи Δv при 48°1 и $p=1$ kgr. въ 0.0883 c. cm., съ помощью уравненія $\left(\frac{d_p v'}{dT}-\frac{d_p v''}{dT}\right)\Delta T=\Delta v$, гдѣ $\frac{d_p v'}{dT}=769\times 10^{-6}$ и $\frac{d_p v''}{dT}=94\times 10^{-6}$, ΔT оказывается равнымъ 131°, или при —83° Δv проходитъ черезъ нулевое значеніе при давленіи $p=1$.

Такимъ образомъ, для нейтральной кривой, на которой $\Delta v=0$, получаются слѣдующія координаты:

p kgr.	$t°$
1	— 83°
5700	0°
6000	+ 40°
10000	+ 190°

Изъ опредѣленій измѣненій объема при плавленіи въ точкахъ состояній кривой плавленія и направленія ея въ тѣхъ же точкахъ, теплота плавленія бензофенона оказывается:

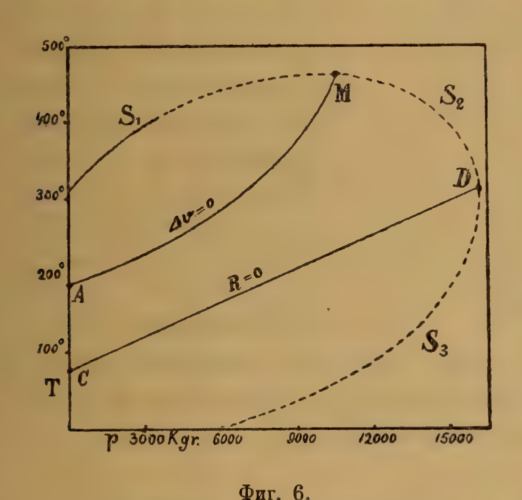
23,9 cal. при $p=1$ kgr. и 48°,1
и 25,8 cal. при $p=1877$ kgr. и 95°,0,

значитъ $\frac{dr}{dT}$ — измѣненіе теплоты плавленія на кривой плавленія

на 1°—есть + 0,043 cal. Разность удѣльныхъ теплотъ при давленіи $p = 1 : c_p' - c_p'' = \frac{d_p r}{dT}$, была найдена прямо калориметрически: 0,098 gr. cal., и $\frac{dp}{dT}$ есть 40 kgr. на 1°. Если вставить эти значенія въ уравненіе:

$$\frac{dr}{dT} = \frac{d_p r}{dT} + \frac{d_T r}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right), \text{ то:}$$

$\frac{d_T r}{dp} = -$ 0,0014 gr. cal. на 1 kgr. возрастающаго давленія. Такъ какъ разность уд. теплотъ, какъ слѣдуетъ изъ приблизительнаго разсчета, можно принимать независимой отъ давленія, то стоитъ только теплоты плавленія для температуры 48° при давленіяхъ въ 1 kgr. и 1000 kgr. ввести въ уравненіе $(C'_p - C''_p)\Delta T = r_p$, чтобы



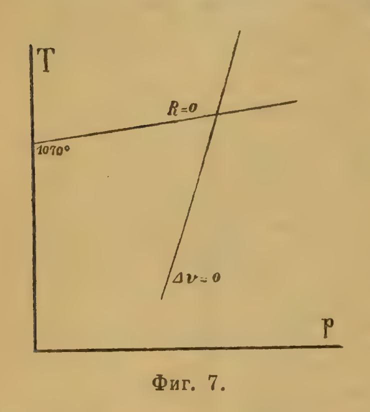
Фиг. 6.

найти температурные промежутки отъ точки плавленія, при которыхъ $r_p = 0$. Оказывается, что теплота плавленія подъ давленіемъ $p = 1$ kgr. и при — 190° мѣняетъ свой знакъ и что приращенію давленія въ 1000 kgr. соотвѣтствуетъ поднятіе нейтральной кривой $r = 0$ на 14°.

Обѣ нейтральныя кривыя $\Delta v = 0$ и $r = 0$ видны на плоскости pT (фиг. 6), кривая AM и кривая CD. Онѣ въ этомъ случаѣ не пересѣкаются. Изслѣдованная часть кривой плавленія $S_1 S_2 S_3$ выписана вполнѣ, ея экстраполированныя части обозначены пунктиромъ. Еслибы не мѣшало появленіе дальнѣйшихъ полиморфныхъ модификацій, то возможно было бы реализировать эту кривую плавленія въ

3 квадрантахъ. Квадрантъ S_2 существуетъ цѣликомъ, но мало развитъ, потому что въ немъ уменьшеніе Δv съ возрастаніемъ давленія ускоряется различными сокращеніями жидкости и кристалла при уменьшеніи температуры и потому что, благодаря не только возрастанію давленія, но также и уменьшенію температуры, теплота плавленія измѣняется здѣсь скорѣе, чѣмъ въ квадрантѣ S_1.

Есть, однако, случаи, въ которыхъ положеніе обѣихъ нейтральныхъ кривыхъ благопріятствуетъ полному образованію одной замкнутой кривой плавленія. Примѣры этому нужно искать между силикатами, у которыхъ, насколько извѣстно, объемъ жидко-аморфнаго вида подъ давленіемъ $p = 1$ при всѣхъ температурахъ больше, чѣмъ объемъ вида кристаллическаго, и у которыхъ, какъ можно судить по замѣчательному изслѣдованію Carl Barus'a, нейтральная кривая $r = 0$ проходитъ при высокихъ температурахъ. Barus изслѣдовалъ діабазъ, состоящій главнымъ образомъ изъ авгита, и нашелъ, что теплота плавленія его проходитъ черезъ нулевое значеніе при 800°. Въ этомъ случаѣ положеніе обѣихъ нейтральныхъ кривыхъ было бы такое, какъ представлено на діаграммѣ фиг. 7. Относительно давленій, при которыхъ здѣсь $\Delta v = 0$, мы не освѣдомлены. При указанномъ положеніи нейтральныхъ кривыхъ возможно болѣе полное развитіе кривой плавленія, чѣмъ при бензофенонѣ.



Фиг. 7.

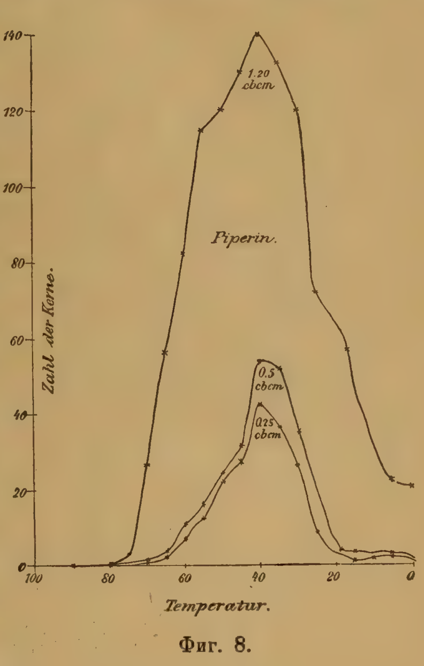
4. Переохлажденіе жидкостей.

Было извѣстно, что жидкости могутъ существовать въ точкахъ состоянія ниже ихъ кривой плавленія и что способность къ переохлажденію различна у различныхъ жидкостей. Но не было выяснено, отъ какихъ факторовъ зависитъ способность къ переохлажденію.

Главный факторъ этого есть способность къ самопроизвольной кристаллизаціи, способность, которая измѣряется числомъ самопроизвольно при данной температурѣ возникающихъ центровъ кристаллизаціи въ единицѣ вѣса переохлажденной жидкости въ единицу времени. Второй факторъ—линейная скорость кристаллизаціи, или

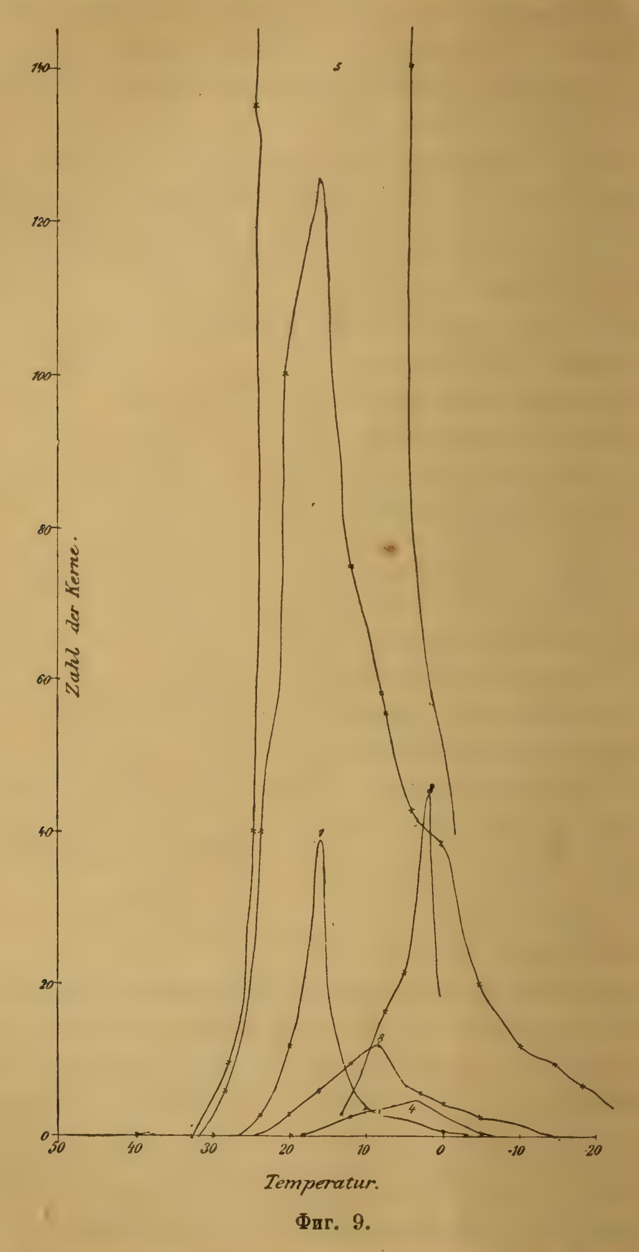
протяженіе, на которое въ единицу времени подвигается впередъ граница между закристаллизованной частью и жидкостью. Было произведено въ главныхъ чертахъ изслѣдованіе зависимости обоихъ этихъ свойствъ отъ температуры и благодаря этому выясненъ путь, ведущій къ аморфному твердому состоянію. (Zeitshrift. f. phуsikalishe Chemie 25, p. 441—479).

Хотя центры кристаллизаціи, вслѣдствіе очень малой скорости кристаллизаціи, иногда становятся видимыми даже въ теченіе цѣлыхъ лѣтъ, однако ихъ число можно опредѣлить при какихъ угодно температурахъ, если воспользоваться искусственнымъ пріемомъ. Для этой цѣли жидкость сначала возможно быстро охлаждается до опредѣленной температуры, для которой хотятъ опредѣлить число центровъ кристаллизаціи; послѣ того, какъ вещество нѣкоторое время выдержано при этой температурѣ, причемъ обыкновенно образуются невидимые центры кристаллизаціи, оно (вещество) по возможности быстро доводится до высшей температуры, при которой число самопроизвольно образовавшихся кристаллизаціонныхъ центровъ совершенно незначительно, а скорость кристаллизаціи достаточно велика, чтобы возникли шаровидныя образованія, состоящія изъ кристаллическихъ иголъ, расходящихся радіально отъ центра кристаллизаціи, ядра, число которыхъ легко можно подсчитать. Результаты подсчета ядеръ для пиперина, вещества, плавящагося при 129°, видны на фиг. 8. Расплавляли его при 135°, держали 10 минутъ при температурахъ *t* и дѣлали подсчетъ послѣ того, какъ при 100° въ теченіе 4 минутъ кристаллизаціонные центры развились въ ядра. Видимъ, что число ядеръ имѣетъ рѣзко выраженный maximum, способность самопроизвольной кристаллизаціи пиперина наибольшая при + 40° и уже при + 80° и + 0° совершенно незначительна. Температура этого maximum'а не зависитъ отъ количества вещества, которое



Фиг. 8.

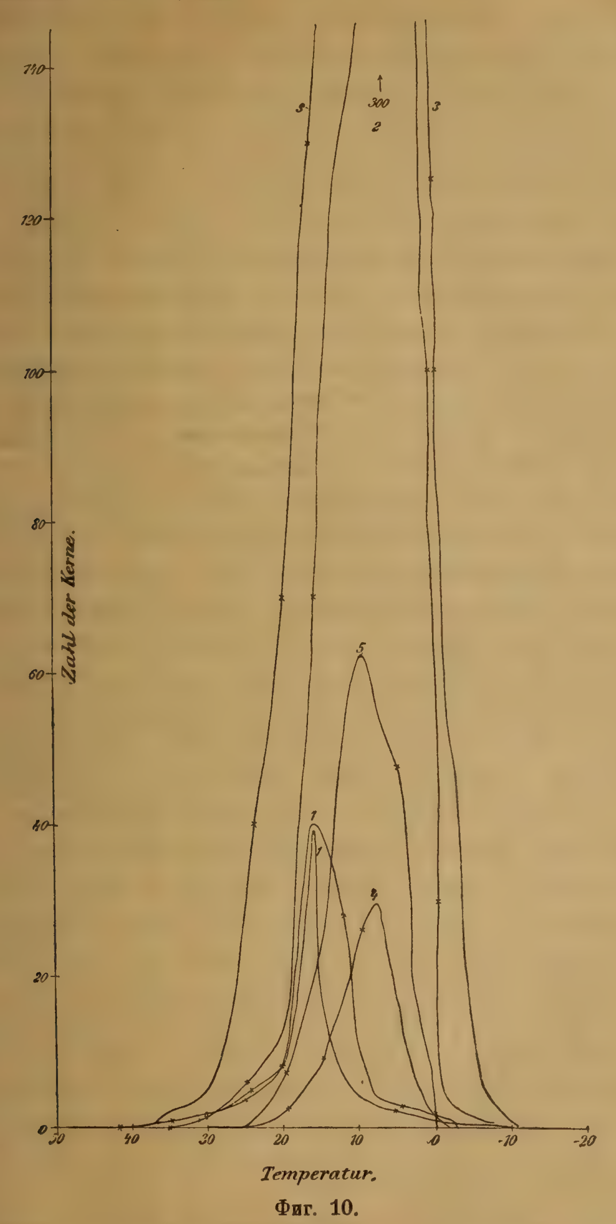
изслѣдовалось въ тонкостѣнныхъ стеклянныхъ трубкахъ. Она не измѣнялась также, если вмѣсто того, чтобы охлаждать до темпера-



Фиг. 9.

туры выдерживанія, нагрѣвали вещество до этой температуры, исходя отъ 0° и потомъ, послѣ развитія ядеръ при 100°, подсчи-

тывали ихъ, хотя самое число ядеръ на единицу вѣса увеличивалось приблизительно въ 10 разъ.



Фиг. 10.

У бетола образуются обыкновенно два рода ядеръ двоякаго вида полиморфныхъ кристалловъ; число ихъ было опредѣлено послѣ

расплавленія при 110°, выдерживанія въ теченіе двухъ минутъ и развитія при 70°. Если мы прослѣдимъ за молочнобѣлыми ядрами, которыя плавятся при 91°, то на фиг. 9 снова замѣчаемъ ясно выраженный maximum числа ядеръ у препарата, выкристаллизованнаго одинъ разъ изъ спиртового раствора (продажнаго продукта), кривая 4; послѣ дальнѣйшей еще разъ произведенной кристаллизаціи число ядеръ значительно возрасло, и maximum сдвинулся къ нѣсколько высшей температурѣ (кривая 1). Когда къ этому препарату было прибавлено 0,2% или 5% салицина или 5% тростниковаго сахара, то ядра не появлялись ни въ теченіе 2, ни въ теченіе 10 минутъ. Прибавленіе 0,5 процент. нафталина нѣсколько понижаетъ температуру maximum'а, напротивъ, почти не вліяетъ на самое число ядеръ (кривая 2); 0,5 проц. перхлорэтана уменьшаютъ немного число ядеръ (кривая 8), между тѣмъ какъ 0,1 проц. анисовой кислоты (кривая 6) сильно его увеличиваетъ, еще сильнѣе дѣйствуетъ прибавленіе 5 проц. бензамида (кривая 5).

Такимъ образомъ, постороннія вещества вліяютъ удивительно различнымъ образомъ на способность самопроизвольной кристаллизаціи бетола, температура же ея maximum'а очень мало подвержена этому вліянію. Также нерастворимые порошки сильно вліяютъ на число ядеръ, хотя микроскопическое наблюденіе показало, что твердыя частички по отношенію къ центрамъ ядеръ занимаютъ совершенно безпорядочное положеніе. Это иллюстрируется фиг. 10: между тѣмъ какъ стеклянная пыль понижаетъ число ядеръ до нуля, порошокъ наждака и горнаго хрусталя удивительно его повышаетъ (кривая 2 и 3). Полевошпатовое стекло увеличиваетъ число ядеръ, а кристаллическій полевой шпатъ нѣсколько уменьшаетъ. Несмотря на сильное вліяніе нерастворимаго порошка на число ядеръ, maximum его держится почти при одной и той же температурѣ.

Далѣе можно было еще у десяти веществъ при помощи подсчета установить maximum числа ядеръ и опредѣлить его температуру. У всѣхъ этихъ веществъ появляется самопроизвольное образованіе нѣсколькихъ полиморфныхъ видовъ кристалловъ. Обыкновенно maximum числа ядеръ постоянной модификаціи, которая обладаетъ высшей точкой плавленія, лежитъ при болѣе низкихъ температурахъ, чѣмъ maximum менѣе устойчивой модификаціи, однако, встрѣчаются также и исключенія.

Изслѣдованіе способности самопроизвольной кристаллизаціи привело къ такому результату, что съ удаленіемъ отъ точки плавленія она сначала увеличивается, а потомъ, отъ нѣкоторой опредѣленной

температуры, которая характерна для каждаго вещества и мало измѣняется отъ примѣсей, убываетъ. Если охлаждать вещество такимъ образомъ, чтобы его температура возможно быстро прошла тотъ температурный интервалъ, въ которомъ образуется большее число кристаллизаціонныхъ центровъ въ единицу времени, то, благодаря тому, что съ уменьшеніемъ температуры сильно возрастаетъ внутреннее треніе, мы должны получить вещество въ состояніи стекла, или въ аморфномъ твердомъ видѣ. Это должно давать возможность реализировать всѣ вещества въ формѣ стеколъ, между тѣмъ какъ раньше принимали, что въ это состояніе могутъ быть переводимы главнымъ образомъ смѣси. Чтобы выяснить данный вопросъ, было предпринято статистическое изслѣдованіе на 153 веществахъ. Каждое изъ нихъ было запаиваемо въ маленькую тонкостѣнную стеклянную трубку и держалось при различныхъ температурахъ ниже его точки плавленія. Результатъ былъ слѣдующій:

Изъ 150 веществъ:

22	или 14%	можно было переохлаждать не болѣе, какъ на 10° въ теченіи нѣсколькихъ секундъ.
54	» 35 »	на 10° — 20° въ теченіе нѣсколькихъ секундъ.
19	» 13 »	на 20° и болѣе въ теченіе одной минуты.
59	» 38 »	могли быть получены въ состояніи стекла.

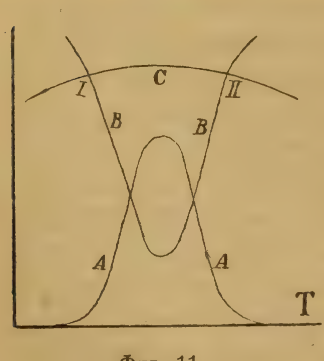
При этомъ вещества принадлежали къ совершенно различнымъ группамъ нашей систематики, и пріемъ охлажденія можно было бы во всякомъ случаѣ еще значительно улучшить, т. е. ускорить процессъ охлажденія. Вслѣдствіе этого возможно утверждать, что, такъ какъ при относительно медленномъ охлажденіи удалось болѣе $^1/_3$ веществъ перевести въ аморфное состояніе, то есть надежда при болѣе быстромъ охлажденіи получить по крайней мѣрѣ значительнѣйшее число веществъ въ видѣ стеколъ. Отдѣльныя группы веществъ, какъ силикаты, могутъ быть легко получены въ видѣ стеколъ. Между углеродистыми соединеніями присутствіе гидроксильныхъ группъ благопріятствуетъ образованію стеколъ, и именно въ возрастающей мѣрѣ вмѣстѣ съ ихъ числомъ. Изъ ароматическихъ соединеній ортосоединеніе можно сильнѣе переохлаждать, чѣмъ соотвѣтствующее парасоединеніе, а метасоединеніе еще сильнѣе, чѣмъ оба первыя.

5. Способность самопроизвольной кристаллизаціи, какъ мѣра устойчивости переохлажденныхъ жидкостей.

Масштабомъ устойчивости менѣе устойчивой системы, по Willard Gibbs'у, надо считать разность энтропій этой системы и той, въ кото-

рую она переходитъ. Но, такъ какъ переходъ одной системы въ другую, болѣе устойчивую, какъ указалъ Gibbs, никогда не происходитъ вдругъ по всей массѣ, а всегда только въ нѣкоторыхъ относительно немногихъ точкахъ, изъ которыхъ потомъ превращеніе распространяетси само собою, то къ разности энтропій должно присоединить еще одинъ членъ, выражающій энергію образованія поверхностей, разсчитанную на единицу массы. Первыя образующіяся частички болѣе устойчивой фазы необыкновенно малы; вслѣдствіе этого, какъ замѣчаетъ Gibbs, энергія образованія поверхностей на единицу массы будетъ обладать не слишкомъ ничтожнымъ значеніемъ сравнительно съ разностью энтропій. Однако, значеніе этой энергіи образованія поверхностей, даже если извѣстна разность энтропій, недоступно для опредѣленія, и поэтому Gibbs'овская мѣра устойчивости, разность энтропій плюсъ энергія образованія поверхностей, непримѣнима на практикѣ.

Напротивъ того, въ подсчетѣ на единицу вѣса и единицу времени точекъ, въ которыхъ происходитъ превращеніе, предлагается чисто эмпирическая мѣра устойчивости не абсолютно устойчивой системы. Число ядеръ слѣдуетъ считать обратно пропорціональнымъ устойчивости системы. Практически же, какъ показано въ предыдущемъ, опредѣленіе числа ядеръ въ переохлажденной жидкости возможно. Зато подсчетъ ядеръ при сгущеніи пара или при образованіи жидкихъ фазъ изъ другихъ жидкихъ наталкивается на большія трудности; этотъ подсчетъ опять нѣсколько легче при пятнахъ вывѣтриванія кристалловъ. Число ядеръ переохлажденной жидкости съ удаленіемъ отъ кривой плавленія по температурной ординатѣ сначала возрастаетъ, а при продолжающемся удаленіи уменьшается; такимъ образомъ, устойчивость сплава сначала убываетъ съ переохлажденіемъ и потомъ снова возрастаетъ, какъ представлено на фиг. 11, гдѣ ординаты кривой A пропорціональны числамъ ядеръ вещества, и ординаты кривой B пропорціональны обратнымъ ихъ значеніемъ—устойчивости переохлажденнаго жидкаго вещества.



Фиг. 11.

При температурахъ немного ниже точки плавленія число ядеръ очень мало, а устойчивость, такимъ образомъ, очень велика; далѣе число ядеръ быстро растетъ и соотвѣтственно этому убываетъ устой-

чивость, чтобы потомъ при еще болѣе сильныхъ переохлажденіяхъ быстро возрасти и достигнуть значеній того же самаго порядка, какъ вблизи точки плавленія. Эта зависимость устойчивости отъ температуры заставляетъ подозрѣвать, что наконецъ при еще болѣе низкихъ температурахъ устойчивость сильно переохлажденной жидкости въ видѣ аморфнаго стекла будетъ больше, чѣмъ устойчивость кристалла, точно такъ же, какъ она больше для жидкости, чѣмъ для кристалла выше точки плавленія. Если кривая C представляетъ устойчивость кристалла въ зависимости отъ температуры, то абсцисса точки пересѣченія I соотвѣтствуетъ извѣстной точкѣ плавленія, а абсцисса точки пересѣченія II температурѣ еще до сихъ поръ не реализированной точки превращенія кристалла въ стекловидное аморфное состояніе. То же самое заключеніе касательно существованія такого превращенія явствовало изъ разслѣдованій хода кривой плавленія, нижняя часть которой, съ отрицательной теплотой плавленія, состоитъ изъ точекъ, какъ точка II на фиг. 11. При бензофенонѣ мы оріентировались нѣкоторымъ образомъ относительно положенія нейтральныхъ кривыхъ и видѣли, что здѣсь, какъ во многихъ другихъ случаяхъ, нижняя вѣтвь кривой плавленія, фиг. 6, при не слишкомъ высокихъ давленіяхъ должна бы была падать ниже температуры абсолютнаго нуля. Во всѣхъ такихъ случаяхъ при малыхъ давленіяхъ превращеніе кристалла въ аморфное состояніе неосуществимо; однако, поведеніе бензофенона при переохлажденіи показываетъ, что его устойчивость сначала убываетъ, а потомъ снова растетъ, какъ еслибы при очень низкихъ температурахъ устойчивость аморфнаго вещества могла быть больше, чѣмъ кристаллизованнаго, если бы только температурная шкала не достигала слишкомъ рано конца.

6. Температура maximum'а числа ядеръ и зависимость внутренняго тренія отъ температуры.

(Zeitschrift f. phys. Chem. 28, p. 17—32).

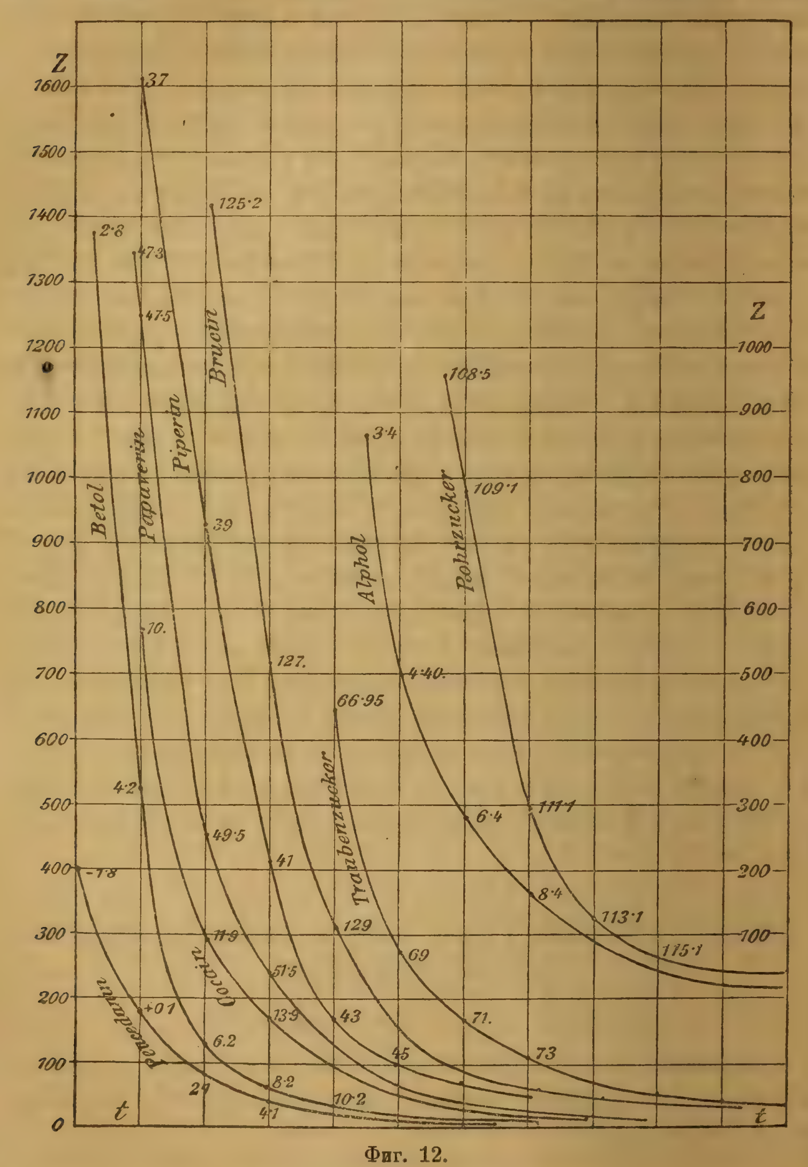
Внутреннее треніе жидкости—если не происходитъ скольженія жидкости вдоль падающихъ въ ней шариковъ—можетъ быть выведено изъ формулы:

$$v = \frac{2}{g} \pi a^2 \frac{\sigma - \rho}{\eta},$$

гдѣ v есть скорость паденія шариковъ въ cm. въ 1 sec, η—внутреннее треніе въ g.—cm.—sec., a—радіусъ падающихъ шариковъ, удѣльный

*

вѣсъ которыхъ σ, ρ—уд. вѣсъ жидкости и g—постоянная ускоренія силы тяжести. Измѣренія скорости паденія платиноваго шарика были выполнены для двухъ переохлажденныхъ жидкостей. Между



Фиг. 12.

тѣмъ какъ отъ 95° до 65° вязкость у пиперина возрастаетъ въ десять разъ, отъ 65° до 40° она увеличивается въ 2000 разъ. Чтобы получить сравнимыя значенія вязкости у различныхъ жидкостей,

были опредѣлены промежутки времени, въ которые стеклянная палочка 0,48 mm. въ поперечникѣ, погруженная въ жидкость на глубину 12,5 mm., была поднимаема силою въ 0,087 gr. на 1.02 mm. при различныхъ температурахъ. Эти промежутки времени пропорціональны вязкости. Зависимость ихъ отъ температуры представлена на фиг. 12. Если передвигать кривыя всѣхъ веществъ параллельно самимъ себѣ къ кривой пиперина, пока эти кривыя встрѣтятъ послѣднюю въ одной точкѣ, то получится узкій пучекъ кривыхъ, изъ котораго выпадаютъ только кривыя бетола и винограднаго сахара. Начинаясь отъ одной и той же величины, вязкость различныхъ жидкостей приблизительно одинаковымъ образомъ зависитъ отъ температуры.

Въ слѣдующемъ сопоставленіи приведены точки плавленія, температуры максимальнаго числа ядеръ, температуры, при которыхъ палочки двигались на 1.02 *mm.* въ 100 *sec.* Температура начала движенія относится къ малымъ, а не точно равнымъ между собою скоростямъ движенія.

	Начало движенія.	Скорость 1,02 mm. въ 100 sec.	Точка плавленія.	Температуры максимальнаго числа ядеръ.
Пиперинъ	37;0	44,9	127	40
Бетолъ	2,8	6,4	95	20
Альфолъ	3,4	9,6	80,4	—
Пеццедаминъ	—1,8	1,5	81	0
Кокаинъ	10,0	15,6	98	—
Сантонинъ.	46,2	—	170	40
Наркотинъ.	64,5	—	175	1400
Аллилтіомочевина . .	—7,5	—	74	и—20
Хлоруретанъ	5,5	—	102	40
Хинная кислота. . .	36,8	—	161	60
Папаверинъ	47,3	53,0	147	—
Бруцинъ	125,2	132,2	178	—
Тростниковый сахаръ .	108,6	113,3	160	—

Видно, что температура начинающагося размягченія лежитъ въ среднемъ на 90° ниже точки плавленія, но что разности между температурами плавленія и начинающагося размягченія сильно колеблются у различныхъ веществъ. У сантонина и наркотина онѣ возрастаютъ до 120°, у бруцина и тростниковаго сахара падаютъ до 50°.

Далѣе замѣчаемъ, что частички жидкости иногда точно при

температурахъ, при которыхъ онѣ обнаруживаютъ наибольшую способность группироваться въ кристаллы, теряютъ свою подвижность противъ малыхъ внѣшнихъ силъ. Однако, встрѣчается также, что способность къ самопроизвольной кристаллизаціи достигаетъ своего maximum'а въ неподвижномъ сплавѣ, напр. сантонинъ и одна модификація аллилтіомочевины. Напротивъ того, иногда maximum числа ядеръ находится далеко отъ области размягченія стекловидной жидкости, особенно у наркотина, хлоруретана, хинной кислоты и т. д. Во всякомъ случаѣ, температуры наибольшей способности къ самопроизвольной кристаллизаціи не совпадаютъ съ температурами одинаковаго внутренняго тренія. Если обратить вниманіе на то, что многія вещества способны являться въ различныхъ полиморфныхъ видахъ кристалловъ, что точки плавленія и температуры максимальныхъ чиселъ ядеръ этихъ полиморфныхъ кристалловъ могутъ быть очень различны, то легко отсюда склониться къ тому, чтобы считать неправдоподобными постоянныя разности между этими температурами и температурами размягченія.

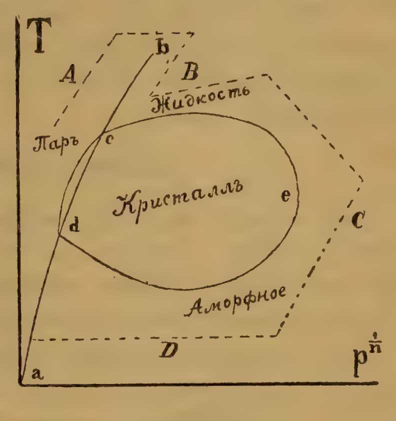
На основаніи произведенныхъ до сихъ поръ опытовъ относительно способности къ самопроизвольной кристаллизаціи трудно и легко плавящихся веществъ можно утверждать, что температура максимальнаго числа ядеръ лежитъ приблизительно на 100° ниже температуры точки плавленія. Если вещество въ жидкомъ состояніи путемъ охлажденія или въ аморфномъ состояніи въ формѣ стекла путемъ нагрѣванія перевести въ температурную область значительной способности къ самопроизвольной кристаллизаціи, то оно кристаллизуется или разстекловывается. У смѣсей различныхъ веществъ самопроизвольная кристаллизація очень затрудняется, что подтверждаютъ также изслѣдованія относительно примѣсей. Только одно чистое вещество, окись бора, до сихъ поръ не было получено въ формѣ кристалловъ, хотя это вещество размягчается при не очень высокихъ температурахъ; такимъ образомъ, правильно будетъ принято, что оно при нагрѣваніи до состоянія легко подвижной жидкости и при новомъ охлажденіи проводится черезъ область максимальной самопроизвольной кристаллизаціи. Кромѣ того, указанное вещество есть продуктъ химическаго производства, вслѣдствіе этого очень мало вѣроятно, чтобы ангидридъ борной кислоты могъ кристаллизоваться при обыкновенномъ давленіи. Необходимо, такимъ образомъ, принять, что или борный ангидридъ можетъ кристаллизоваться только при болѣе высокихъ давленіяхъ или вообще это вещество не въ состояніи кристаллизоваться. Допустимо и по-

слѣднее предположеніе и даже очень возможно, что число веществъ, которыя вообще не кристаллизуются гораздо больше, чѣмъ принимается до сихъ поръ, такъ какъ, приготовляя химическіе индивиды, для ихъ раздѣленія пользуются преимущественно кристаллизаціей, и собственно нѣтъ еще общихъ методовъ для изолированія веществъ, неспособныхъ къ кристаллизаціи.

7. Кривая плавленія и кривыя упругости пара.

Чтобы кривыя упругости пара и кривую плавленія можно было представить на одной и той же діаграммѣ, необходимо обратить вниманіе на то, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ давленіями, которыя находятся въ отношеніи тысячныхъ mm. ртути и менѣе къ тысячамъ килограммовъ на 1 квадр. сантим., такимъ образомъ, въ отношеніи единицы къ милліардамъ, поэтому необходимо на мѣсто p на абсциссѣ внести степень p съ дробью въ показателѣ, какъ на діаграммѣ фиг. 13: $p^{\frac{1}{n}}$.

Кривая плавленія пересѣкается кривой упругости пара жидкости bc, кривой упругости кристалла cd и аморфнаго вещества ad. Вслѣдствіе этого точки c и d суть тройныя точки, такъ какъ при ихъ координатахъ находятся въ равновѣсіи другъ съ другомъ паръ, кристаллъ и жидкость или, что то же, аморфное вещество. Въ этихъ тройныхъ точкахъ c и d пересѣкаются всегда три кривыя равновѣсія — кривая упругости пара кристалла, кривая плавленія и кривая упругости пара жидкости или аморфнаго вещества a. Эти кривыя суть границы полей абсолютной устойчивости состояній вещества. Только поле кристаллическаго состоянія дѣйствительно отграничено со всѣхъ сторонъ, именно: кривой упругости пара кристалла cd и кривой плавленія ced. Потому здѣсь невозможенъ непрерывный переходъ, при которомъ всѣ свойства кристалла непрерывно измѣняются при переходѣ въ одно изъ отграниченныхъ состояній. Такая непрерывность измѣненія можетъ появляться только для одного какого-нибудь свойства, именно,



Фиг. 13.

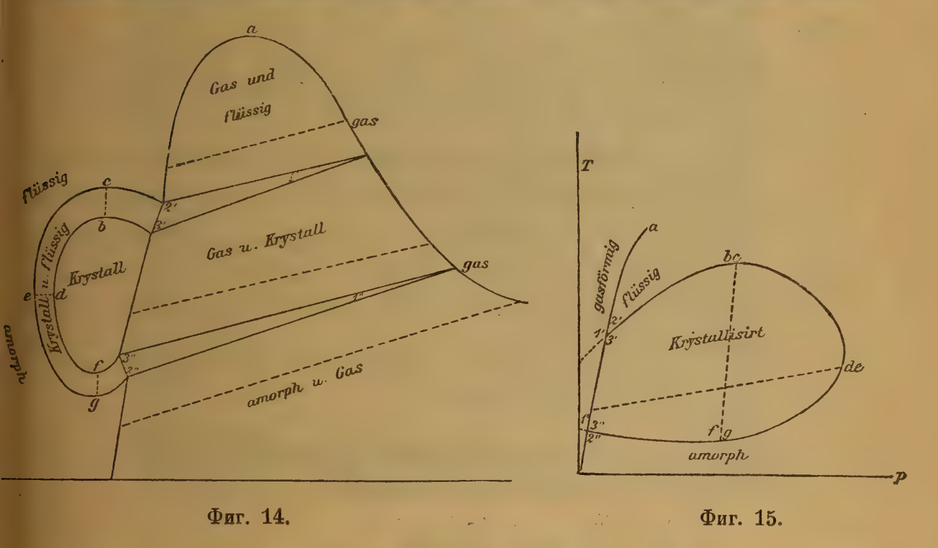
если превращеніе происходитъ въ точкѣ пересѣченія пограничныхъ кривыхъ съ нейтральной кривой соотвѣтствующаго свойства, на которой разность этого свойства для обѣихъ фазъ проходитъ черезъ нулевое значеніе. Но въ этомъ случаѣ рѣчь идетъ о дѣйствительно осуществимомъ непрерывномъ измѣненіи свойства, а не объ измѣненіи въ смыслѣ I. Thomson'а и van-der-Waals'а.

Между тѣмъ, какъ область всѣхъ видовъ кристалловъ постоянно вполнѣ отграничена, также и тогда, когда вещество полиморфно, что будетъ разобрано позднѣе, поля состояній газа, жидкости и аморфнаго вещества разграничены не вполнѣ; вслѣдствіе этого при нѣкоторыхъ измѣненіяхъ температуры и давленія возможенъ непрерывный переходъ изъ одного изъ этихъ трехъ состояній въ другое, и разграниченіе этихъ состояній не всегда возможно. Если, напр., измѣнять давленіе и температуру вещества по пути, указанному пунктиромъ $ABCD$, фиг. 13, такъ что не пересѣкается ни одна изъ границъ состояній, то можно совершенно непрерывно перевести вещество изъ газообразнаго состоянія въ жидкое и, наконецъ, въ аморфное, причемъ нельзя будетъ опредѣлить, въ какихъ точкахъ плоскости pT происходило измѣненіе состоянія газообразнаго въ аморфное. Между тѣмъ, какъ поле состояній кристалла напоминаетъ точно ограниченную ландкарту благоустроеннаго европейскаго государства, границы трехъ остальныхъ состояній уподобляются нѣсколько границамъ береговыхъ колоній Африки лѣтъ двадцать тому назадъ.

8. **Діаграмма энтропій и объемовъ.**

Если нанести на координатную систему энтропіи η и объемы v единицы массы вещества, то получимъ діаграмму фиг. 14. Эта діаграмма имѣетъ передъ нанесенной на плоскости pT то преимущество, что при знаніи ея можно въ специальномъ случаѣ не только указать, въ какомъ состояніи находится вещество: газообразномъ, жидкомъ или кристаллическомъ, но также и судить о томъ, какое количество вещества переходитъ въ отдѣльныя фазы, когда наступаетъ образованіе гетерогеннаго равновѣсія. Если, напр., вещество находится при температурѣ и давленіи одной изъ тройныхъ точекъ, то его объемъ и энтропія могутъ имѣть различныя значенія, смотря по тому, въ какомъ количествѣ присутствуетъ каждая фаза. Всѣ возможныя значенія объема и энтропіи даютъ точки, которыя лежатъ внутри треугольника $1'$, $2'$, $3'$, фиг. 14. Когда двѣ фазы исчезаютъ, то координаты одного угла треугольника даютъ энтропію

и объемъ одной оставшейся фазы: точка 3′—кристаллической фазы, точка 2′ — жидкой и точка 1′ — газообразной. Если точка, отвѣчающая состоянію вещества, лежитъ внутри треугольника, то оно распредѣлено въ трехъ фазахъ, при чемъ количество послѣднихъ пропорціонально величинамъ площадей тѣхъ трехъ треугольниковъ, которые получаются, если соединить данную точку съ тремя угловыми точками треугольника. Треугольникъ, содержащій точки 2′ и 3′, даетъ количество газообразной фазы, а тотъ, который заключаетъ точки 1′ и 2′, количество фазы кристаллической. Если точка падаетъ на одну изъ сторонъ треугольника или въ область между двумя кривыми, выступающими изъ конечныхъ точекъ стороны треугольника, то вещество расщепляется на двѣ фазы, количество



Фиг. 14. Фиг. 15.

ихъ пропорціонально обоимъ протяженіямъ, отсѣкаемымъ точкой на прямой, соединяющей двѣ соотвѣтственныя точки, и именно количество болѣе плотной фазы пропорціонально той части прямой, которая не касается ея пограничной кривой.

Часть плоскости 1′ *a* 2′ соотвѣтствуетъ кривой упругости пара. Кривая *a* 2′ даетъ объемы и энтропіи на единицу вѣса жидкости, находящейся въ равновѣсіи съ паромъ, и кривая *a* 1′ — объемы и энтропіи единицы объема пара, находящагося въ равновѣсіи съ жидкостью. Каждой точкѣ кривой *a* 2′ отвѣчаетъ точка кривой *a* 1′. Точка *a* есть критическая точка, въ которой энтропіи и объемы на единицу вѣса жидкости и пара равны другъ другу.

Изъ точекъ 2′ и 3′ идутъ кривыя 2′*ce* и 3′*bd*: онѣ даютъ энтро-

піи и объемы единицы вѣса жидкости и кристаллическаго вещества, находящихся въ равновѣсіи другъ съ другомъ. Также и здѣсь по отношенію къ каждой точкѣ кривой жидкости $2'ce$ соотвѣтственно расположена одна точка кривой кристалла $3'bd$. Въ точкахъ c и b, f и g объемы кристалла и жидкости равны другъ другу, а энтропіи ихъ различны. Черезъ эти точки идетъ нейтральная кривая $\Delta v = 0$. Напротивъ, въ точкахъ e и d дѣлаются равны другъ другу энтропіи жидкости и кристалла, между тѣмъ, какъ объемы остаются различными,—черезъ эти точки идетъ опять нейтральная кривая $R = 0$.

Кривой упругости пара надъ кристалломъ соотвѣтствуетъ область между кривыми, идущими отъ угловыхъ точекъ $3'$ и $1'$ треугольника.

На діаграмму далѣе помѣщена еще тройная точка кристаллическаго, аморфнаго и газообразнаго состоянія, которой отвѣчаетъ треугольникъ $1''$, $2''$, $3''$.

На плоскости Tp направленіе кривой равновѣсія опредѣляется направленіемъ касательной $\frac{dT}{dp}$ къ какой-нибудь точкѣ кривой равновѣсія. На плоскости ηv направленію этой касательной отвѣчаетъ направленіе перпендикуляра къ прямой, соединяющей двѣ соотвѣтственныя точки двухъ находящихся въ состояніи равновѣсія фазъ на кривой энтропіи и объема. Направленіе этой прямой $\frac{\Delta\eta}{\Delta v}$ и направленіе ея перпендикуляра $-\frac{\Delta v}{\Delta\eta}$.

Измѣненіе же энтропіи равно измѣненію энергіи, раздѣленному на абсолютную температуру. Слѣдовательно:

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta v} = \frac{R}{T\Delta v} = \left(\frac{dp}{dT}\right) \text{ или } \frac{\Delta v}{\Delta\eta} = -\left(\frac{dT}{dp}\right).$$

Такимъ образомъ, получаемъ направленіе кривыхъ равновѣсія на плоскости pT, если направленіе на плоскости ηv отпечатаемъ на плоскости pT въ соотвѣтственной точкѣ состоянія.

Такъ какъ объемъ вещества при изображеніи его кривыхъ равновѣсія на плоскости Tp не принимается въ соображеніе, то при переводѣ плоскости ηv на плоскость pT части плоскости между двумя кривыми ηv, фазы которыхъ находятся въ равновѣсіи, съеживаются въ кривыя, и поверхности треугольника обращаются въ тройныя точки. Такимъ образомъ, изъ діаграммы фиг. 14 происходитъ діаграмма фиг. 15.

Относительно положенія кривыхъ равновѣсія въ тройныхъ точ-

кахъ получается теперь важное правило: такъ какъ для перпендикуляровъ на стороны треугольника, проходящихъ черезъ одну точку въ плоскости треугольника, продолженіе одного изъ нихъ падаетъ всегда между обоими другими, то и на плоскости pT продолженіе одной кривой равновѣсія за тройную точку должно падать между двумя другими кривыми равновѣсія—въ область, въ которой равновѣсія, представляемыя кривой, уже не являются болѣе абсолютно устойчивыми. Это положеніе очень значительно облегчаетъ отысканіе кривыхъ равновѣсія на практикѣ.

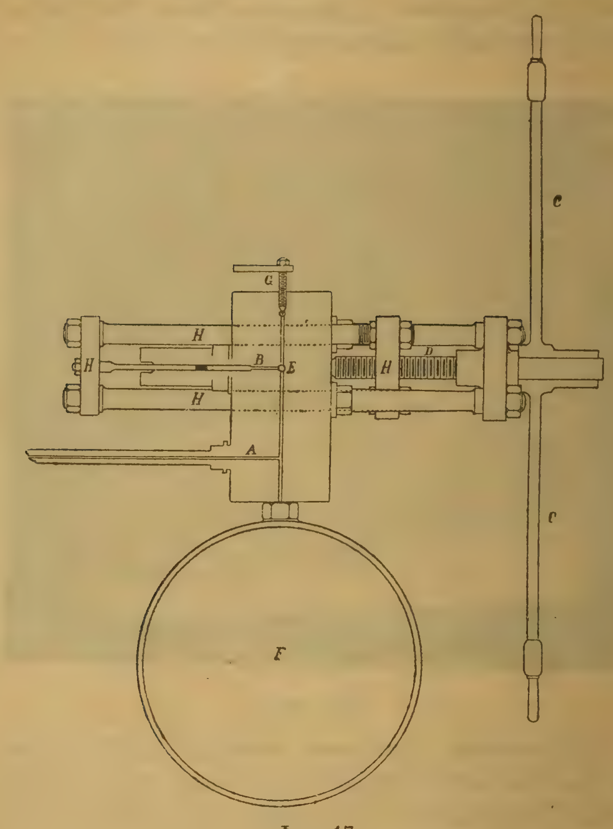


Фиг. 16.

Если дана основная діаграмма вещества фиг. 14 или 15, то діаграммы свойствъ могутъ быть построены въ формѣ поверхностей надъ основной діаграммой. Такъ напр., на плоскости pT могутъ быть возставлены перпендикуляры, которые пропорціональны объему или содержанію энергіи въ точкѣ (T, p). Черезъ ихъ конечныя точки пройдетъ тогда поверхность объемовъ или энергій. Модель фиг. 16 даетъ поверхность объемовъ; ее слѣпилъ Б. П. Вейнбергъ. Слѣва направо возрастаетъ давленіе, снизу вверхъ — объемъ и отъ наблюдателя — температура. Проэкціи прерывныхъ измѣненій объема на плоскости Tp даютъ кривыя равновѣсія. Видны критическая точка, и двѣ точки нейтральной кривой $\Delta v = 0$ и одна — нейтральной кривой $R = 0$.

9. Опредѣленіе координатъ кривыхъ плавленія.

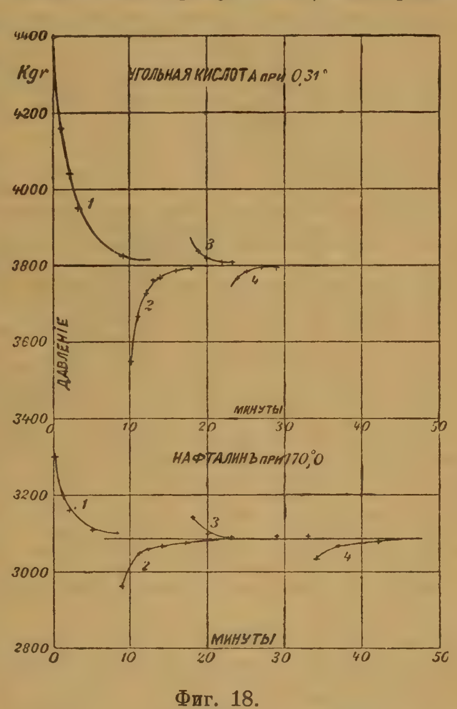
Главнѣйшія части прибора для опредѣленія координатъ кривыхъ плавленія видны на фиг. 17 ($^1/_{20}$ натуральной величины). Въ стальномъ корпусѣ каналъ *A* ведетъ къ стальному цилиндру, емкостью 100 кб. см., въ которомъ помѣщаются изслѣдуемыя вещества въ стеклянномъ сосудѣ подъ ртутью, въ количествѣ отъ



Фиг. 17.

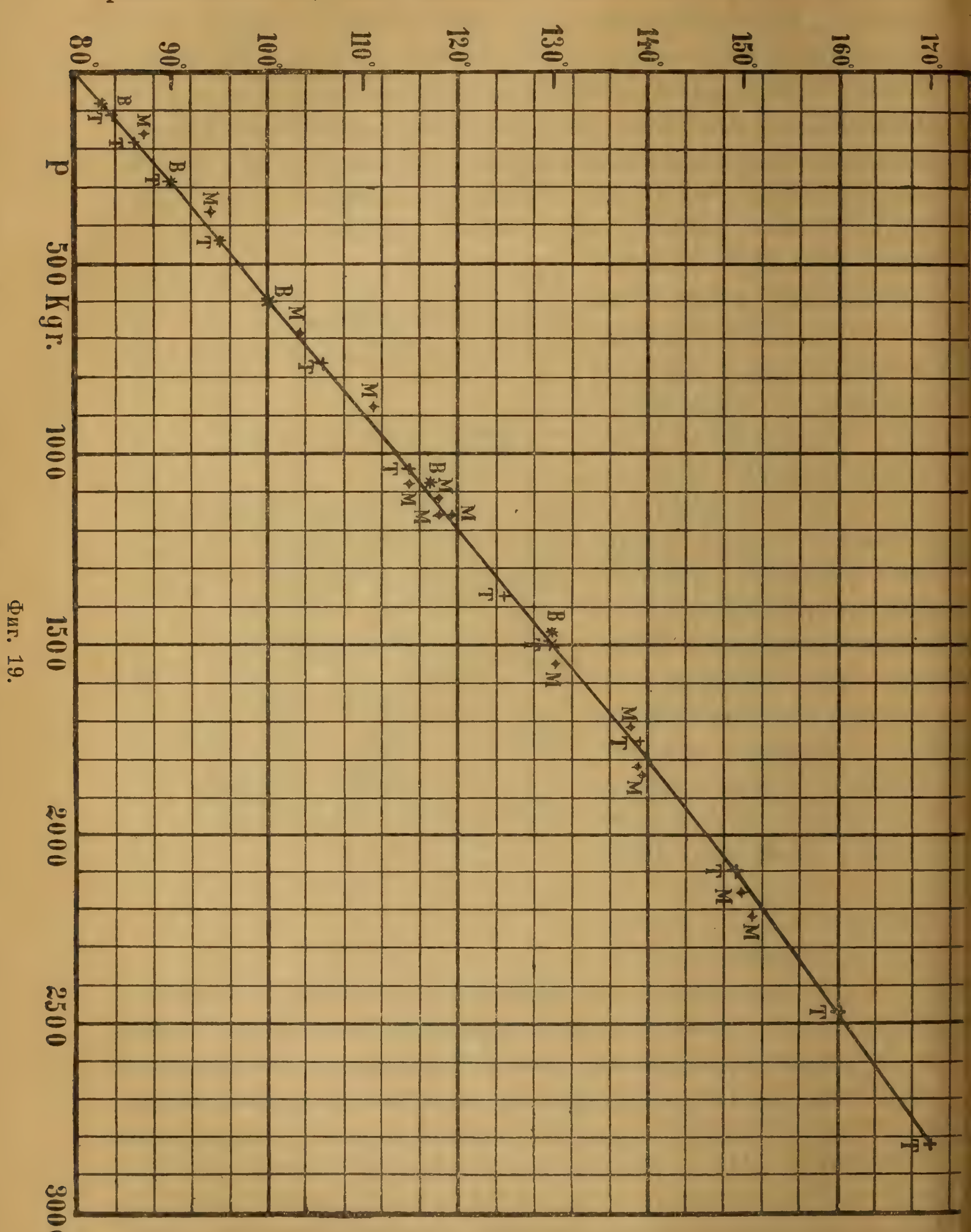
30—40 кб. см. Каналъ *B* входитъ въ маленькій цилиндръ, въ которомъ передвигается поршень посредствомъ винта *D*. Для равномѣрнаго движенія этого поршня служатъ салазки, состоящія изъ рамки *H*. Кранъ *E* позволяетъ разъединить стальной цилиндръ и манометръ *F* отъ канала *B*, ведущаго къ цилиндру съ поршнемъ. Кранъ *G* отдѣляетъ приборъ отъ вспомогательнаго насоса, служащаго въ началѣ для наполненія прибора жидкостью, передающей давленіе. Если вещество, окруженное стекломъ и ртутью, находится

въ стальномъ сосудѣ A, то по измѣненіямъ давленія, которыя происходятъ сами по себѣ послѣ произвольнаго его измѣненія можно дѣлать заключенія о плавленіи или кристаллизаціи вещества. Когда вещество находится сначала подъ давленіемъ p при температурѣ t въ формѣ кристалловъ, то при пониженіи давленія ниже давленія плавленія, если аппаратъ вполнѣ замкнутъ, происходитъ плавленіе, соединенное съ расширеніемъ вещества, вслѣдствіе чего давленіе довольно быстро значительно возрастаетъ. Обратное происходитъ при повышеніи давленія выше давленія превращенія, все равно, будетъ ли вещество кристаллизовано или жидко. Если не наступаетъ ни плавленія, ни кристаллизаціи или превращенія въ полиморфный видъ, то слѣдующее за измѣненіемъ давленія противоположное его измѣненіе для указаннаго аппарата составляетъ только 10—15% произвольнаго измѣненія и прекращается черезъ 5—10 минутъ. Если, напротивъ того, наступаетъ измѣненіе состоянія, то измѣненіе давленія, слѣдующее за произвольнымъ его измѣненіемъ, гораздо больше и обыкновенно также дольше продолжается. На діаграммѣ (фиг. 18) представлены такія измѣненія давленія въ ихъ зависимости отъ времени въ продолженіе плавленія и кристаллизаціи. Послѣ того, какъ давленіе въ смѣси жидкой и кристаллической угольной кислоты при 0,3° было поднято приблизительно съ 3700 kgr. на 1 cm². до 4400 kgr., съ теченіемъ времени оно падало по кривой 1 (фиг. 18) до 3825 и далѣе черезъ 10 минутъ было понижено до 3550, послѣ чего оно возрасло по кривой 2 до 3792. Такимъ образомъ, между 3825 и 3792 лежитъ давленіе равновѣсія. Если повторить произвольное увеличеніе и уменьшеніе давленія, всего лучше исходя отъ прежнихъ конечныхъ давленій, то получаемъ границы 3808 и 3797, слѣдовательно, разница 11 kgr. Обыкновенно раз-



Фиг. 18.

ность второй пары давленій достаточно мала, чтобы разсматривать среднее изъ нихъ, какъ давленіе равновѣсія. Если къ среднему

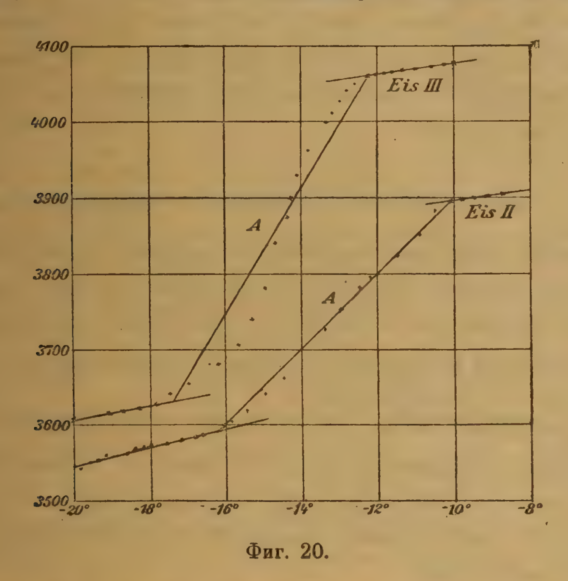


Фиг. 19.

изъ обоихъ конечныхъ давленій приписать эту разность давленій въ скобкахъ: 3802(11), то получаемъ критерій, который позволяетъ

судить о надежности опредѣленія. Послѣ поправокъ на давленіе и температуру координаты найденныхъ точекъ плавленія представляются графически.

Для нафталина точки кривой плавленія опубликованы 3 различными наблюдателями. Точки, обозначенныя на діаграммѣ фиг. 19 черезъ *B*, были опредѣлены Barus'омъ (Bulletin of the Geolog. Survey, № 96, стр. 94, 1892), обозначенныя черезъ *M*—E. Mach'омъ (Compt. rend. **127**, стр. 361 1898) и точки *T*—авторомъ (Wied. Ann. **68**, стр. 563 1899). Согласіе очень удовлетворительное, высшая разность между *B* и *T* ± 15 kgr. и между *M* и *T* ± 30 kgr.



Фиг. 20.

Если измѣненіе объема незначительно, а теплота плавленія велика, то описанный пріемъ мѣшкотенъ и, чѣмъ меньше измѣненіе объема, тѣмъ менѣе онъ становится надежнымъ. Тогда можно воспользоваться слѣдующимъ пріемомъ. Температура и давленіе устанавливаются на одну точку, которая лежитъ немного ниже кривой плавленія, температура ванны медленно поднимается и температуры и давленія отъ времени до времени отмѣчаются. Получаются тогда кривыя, которыя представлены на фиг. 20 для льда III и льда II.

Сначала съ возрастаніемъ температуры давленіе возрастаетъ медленно, потомъ, когда наступаетъ плавленіе съ расширеніемъ, быстрѣе, а по окончаніи плавленія, снова поднимается медленно. Этотъ пріемъ позволяетъ также опредѣлять измѣненія объема и

примѣнимъ при давленіяхъ, которыя выше, чѣмъ давленія максимальной точки плавленія; только тогда давленіе въ продолженіе плавленія будетъ возрастать не быстрѣе, а медленнѣе, чѣмъ до его начала или послѣ его окончанія, потому что теперь плавленіе сопровождается сокращеніемъ. При этомъ пріемѣ съ успѣхомъ можно бы было также примѣнить два термоэлемента, одинъ изъ которыхъ помѣщается въ изслѣдуемомъ веществѣ, другой—въ ваннѣ, и потомъ опредѣлить также давленія плавленія около максимальной точки плавленія, при которой непримѣнимы всѣ способы, основывающіеся на измѣненіяхъ объема.

Если измѣненіе объема велико, то нужно только измѣнить температуру сосуда, въ которомъ находится вещество и ждать до наступленія температуры равновѣсія, тогда давленіе плавленія устанавливается само собою.

10. Результаты опредѣленій координатъ кривыхъ плавленія.

Опредѣленіе координатъ кривыхъ плавленія показало, что всѣ изслѣдованныя кривыя плавленія изгибаются къ оси давленій или что вліяніе давленія на температуру плавленія съ возрастаніемъ давленія постоянно уменьшается. Если $\frac{dT}{dp}$ положительно, то слѣдовательно $\frac{d^2T}{dp^2}$ отрицательно. До сихъ поръ исключенія изъ этого общаго правила найдено не было. Во многихъ случаяхъ сдѣлавшіяся до сихъ поръ извѣстными части кривыхъ плавленія отъ $p = 1$ до 4,000 kgr. въ достаточномъ согласіи съ наблюденіями выражаются формулами такого вида:

$$t = t_0 + ap - bp^2$$ [1]).

По этимъ формуламъ можно вычислять максимальную температуру плавленія и относящееся къ ней давленіе съ различною надежностью смотря по положенію maximum'а кривой. Сопоставленіе такихъ

---

[1]) Форма этого уравненія есть та самая, которой уже воспользовался E. Damien (Compt. rend. 108, стр. 1160. 1889) для представленія своихъ кривыхъ плавленія. Оказалось однако, что истинныя значенія коэффиціента b гораздо меньше, чѣмъ найденныя Damien'омъ. Damien нашелъ при нафтиламинѣ максимальную точку плавленія при 100 съ небольшимъ kgr., между тѣмъ, какъ въ дѣйствительности она должна лежать выше 10.000 kgr. Эта разница обусловлена тѣмъ, что Damien въ свои препараты нагнеталъ воздухъ и вслѣдствіе этого измѣрялъ сумму вліяній давленія, повышающихъ точку плавленія, и понижающаго вліянія раствореннаго воздуха.

формулъ вмѣстѣ съ границей давленій, до которой была изслѣдована соотвѣтствующая кривая плавленія, и экстраполированными maximum'ами кривыхъ плавленія находится въ слѣдующей таблицѣ.

Интерполяціонныя формулы для кривыхъ плавленія

$$t = t_0 + ap - bp^2.$$

	t_0	$a \times 10^4$	$-b \times 10^8$	Изъ опредѣленій отъ нѣск. 100 kgr. до:		Экстраполиров. Максимал. темпер. плавленія.	Максимал. давленіе плавленія.
Бензолъ	5,30	282,6	185,5	3.500 kgr. и	81°,9	113°	7.620 kgr.
	5,43	282,3	198	3.000 » »	—	—	— »
Диметил-этил-карбинолъ.	— 10, 3	191,1	214	3.400 » »	29,°8	34,9	4.465 »
	— 9, 0	183,3	193	4.500 » »	34,°5	36,5	4.750 »
	— 8,45	220,5	260	3.800 » »	38, 0	41,2	4.200 »
Бензофенонъ	47,67	277	136	1.500 » »	86,°2	189°	10.200 »
	48,10	275,7	136	3.560 » »	130°	—	— »
Фосфоръ	43, 9	288	100	2.000 » »	97°,4	251°	14.400 »
	43,93	275	50				
Нафталинъ	79,80	365,7	180	3.610 » »	191°,1	261°	11.500 »
	79,80	351	111				
				До тройной точки при			
Угольн. кисл.	— 56, 8	199,9	75	2.800 kgr. и —	7°,5	—	— »
Синильн. кисл.	— 13°,4	218,7	147,5	3.930 » »	50°,9	81	7.400 »
$CaCl_2 + 6H_2O$	29, 7	116,3	60	3.030 » »	60°,2	86	10.000 »
				До тройной точки			
Уксусн. кисл.	16,65	220	197	2.330 kgr. и	57°,5	—	— »
Сѣра ромбич.	114, 3	313	237	3.143 » »	190°,1	218	6.600 »
				До тройной точки			
Ледъ I	0°,00	76	105	2.210 kgr. и	22°,0	—	— »
Ледъ III ($p = p - 22_0$)	22, 0	43,8	77	3.605 » »	— 17°,3	— 15,8	5.040 »
Іод. метиленъ $p = (p - 208)$	9,12	210	115	1.000 » »	25°	—	— »
Хлор. фосфон. $p = (p - 50)$	28,5	329	366	отъ 50 до	1.500	—	— »
	28,5	329	159	» 1.500 »	3.000	164°	9.000 »

При бензолѣ, диметилэтилкарбинолѣ, бензофенонѣ и фосфорѣ различные коэффиціенты формулъ были найдены изъ независимыхъ другъ отъ друга опредѣленій на различныхъ препаратахъ. Вторые коэффиціенты при нафталинѣ вычислялись, причемъ не обращалось вниманія на опредѣленія выше 3000, потому что всѣмъ опредѣленіямъ не удовлетворяетъ одна формула съ двумя только коэффиціентами. То же самое имѣетъ мѣсто для данныхъ у іодистаго метилена и синильной кислоты.

При хлористомъ фосфоніи оказались необходимы двѣ формулы, чтобы представить непрерывную кривую плавленія; естественно,

можно бы было ограничиться и одной, но тогда пришлось бы увеличить число коэффиціентовъ.

Коэффиціенты *a* колеблются въ границахъ отъ 0,0351 для нафталина до 0,0044 для льда III и коэффиціенты *b* отъ 260×10^{-8} при диметилэтилкарбинолѣ до 60×10^{-8} для $CaCl_2 + 6H_2O$. Пропорціональности между коэфиціентами *a* и *b* нѣтъ, отношеніе $\frac{a}{b}$ 100000 всего больше для льда III: 17,2, потомъ слѣдуетъ диметилэтилкарбинолъ: 11.8, наконецъ, у нафталина до 3.5 и всего меньше у фосфора.

Форма кривыхъ плавленія, слѣдовательно, въ дѣйствительности такова, что изъ нея можно заключать о maximum'ѣ кривой даже и въ томъ случаѣ, если бы объ измѣненіи объемовъ и разностей энергій кристалла и его сплава ничего не было извѣстно. Разумѣется, значеніе этой формулы не слѣдуетъ преувеличивать, это только интерполяціонная формула, которая въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказываетъ хорошія услуги, а въ другихъ, какъ напр., при синильной кислотѣ и нафталинѣ, не даетъ удовлетворительнаго примѣненія къ наблюденіямъ и теряетъ силу при хлористомъ фосфоніи, между тѣмъ какъ общее правило, что $\frac{d^2T}{dp^2}$ — величина отрицательная, остается въ силѣ также и для этихъ веществъ.

Такъ какъ прямое дальнѣйшее изслѣдованіе кривыхъ плавленія наталкивается на техническія трудности, которыя состоятъ главнымъ образомъ въ непрочности сосудовъ и трудности измѣренія давленія, и вопросъ о правѣ экстраполировать изъ хода кривыхъ плавленія къ максимальной точкѣ плавленія связывается съ вопросомъ о разности объемовъ и энергій на кривыхъ плавленія, то было предпринято прямое опредѣленіе этихъ измѣненій.

11. Опредѣленіе измѣненій объемовъ и теплотъ плавленія на кривой плавленія.

(Annalen der Physik. 3, p 161—194).

Теплота плавленія при постоянномъ давленіи на кривой плавленія была изслѣдована, съ одной стороны, путемъ прямыхъ калориметрическихъ опредѣленій, а съ другой, при помощи косвеннаго пріема—опредѣленія измѣненій объема и значеній $\frac{dT}{dp}$.

1. Результаты прямыхъ калориметрическихъ опредѣленій для бензола сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

Давленіе, при которомъ плавится бензолъ.	Температура, соотвѣтств. этому давленію.	Температура калориметра.	Теплоемкость калориметра, умноженн. на пониженіе температуры.	(r) Теплота плавленія на 1 gr. Пониженіе температуры на теплоемкость калориметра 56,42 gr. cal.	
1 kg.	5°,4	10°	1755	31,1	30.7±0.3 gr. cal.
500	19,2	25	1715	30,4	
1200	36,5	40	1725	30,6	

Оказывается, слѣдовательно, что въ интервалѣ давленій 1—1200 kgr. на 1 qcm. теплота плавленія $(r)_p$ на кривой плавленія бензола не измѣняется замѣтно или что $\left(\frac{dr_p}{dT}\right)$ меньше, чѣмъ 0.04 gr. cal., такимъ образомъ, меньше 0.03 проц. теплоты плавленія. Это среднее теплоты плавленія согласно со среднимъ изъ данныхъ другихъ наблюдателей при $p=1$ $kg.$ 30,4±0,3, (O. Pettersson нашелъ 29,7, Ferche 30,4, Fischer 30.3, Богоявленскій 30,6 и 31,0).

2. Для опредѣленія измѣненій объема было поступлено слѣд. образомъ. Пусть вещество, окруженное какими угодно оболочками и жидкостями, передающими давленіе, находится въ достаточно прочномъ сосудѣ, сообщающемся съ манометромъ и цилиндромъ, въ которомъ движется плотно замыкающій поршень. Если извѣстно положеніе поршня при нѣкоторомъ начальномъ давленіи и неизмѣняющейся температурѣ ванны, когда закристаллизована вся масса изслѣдуемаго вещества, и если послѣ полнаго плавленія снова возстановлено начальное давленіе, то сдвиженіе поршня, которое необходимо было выполнить для этого, умноженное на его поперечное сѣченіе, даетъ искомое измѣненіе объема для данной точки состоянія. Чтобы изъ этого измѣненія объема получить измѣненіе для сосѣдней точки состоянія кривой плавленія, къ нему нужно присовокупить еще маленькую поправку $\triangle \triangle s$.

Насколько простъ кажется указанный пріемъ, настолько трудно его выполненіе. Прежде всего, повидимому, невозможно при высокихъ давленіяхъ достигнуть того, чтобы поршень не пропускалъ нисколько жидкости. Однако, не необходимо непремѣнно достигать этого, такъ какъ потеря жидкости, благодаря фильтраціи, легко можетъ быть опредѣлена. Если А В обозначаетъ истинное движеніе поршня, отвѣчающее измѣненію объема $\triangle v$ и С — потерю черезъ фильтрацію на единицу давленія и времени ϑ, то сдвиженіе поршня при кристаллизаціи $\triangle S_k = AB + Cp_2\vartheta_2$, и при плавленіи въ той же самой точкѣ состоянія: $\triangle S_s = AB - Cp_1\vartheta_1$. Такъ какъ при слѣдующихъ опытахъ потери черезъ фильтрацію были очень малы, то истин-

ное сдвиженіе поршня AB можетъ быть просто положено равнымъ $\frac{\Delta S_k + \Delta S_s}{2}$. При давленіи выше 2500 kgr. потери черезъ фильтрацію были больше; поэтому, послѣ того какъ были произведены измѣненія давленія, необходимыя для плавленія или кристализаціи, кранъ, служившій для разъединенія цилиндра съ поршнемъ отъ сосуда съ веществомъ, закрывался, съ тою цѣлію, чтобы сократить время, въ продолженіе котораго происходили потери черезъ фильтрацію.

Послѣ возстановленія истинныхъ передвиженій поршня въ точкѣ состоянія кривой плавленія посредствомъ прибавденія поправокъ $\Delta\Delta s$ получаемъ, наконецъ, умноженіемъ ихъ на площадь поршня 0,5945 qcm. измѣненія объема Δv въ cbcm. на 1 gr. бензола.

Бензолъ 32,86 *gr.*, точка плавленія при p=1 kg. 5°,43.

Температура ванны.	Соотвѣтсвующее давленіе плавленія: начальное	и конечное.	$\Delta\Delta S$	Истинное передвиженіе поршня.	(Δv) въ *ccm.* $\frac{\Delta S_k + \Delta S_s + \Delta\Delta S}{2}$
	kg.	*kgr.*	*mm.*	*mm.*	на 1 *gr.*
10°12	161	213	2,3	70,3	0,1272
20,13	533	573	0,8	61,8	0,1118
29,59	925	978	1,6	58,2	0,1053
46,06	1455	1490	0,3	50,8	0,0919
55,02	2040	2070	0,2	42,6	0,0770
66,00	2620	2670	0,2	40,8	0,0738
77,96	3250	3270	0,1	38,3	0,0693

Измѣненія объема при плавленіи на кривой плавленія (Δv) въ температурномъ интервалѣ 5—55° могутъ быть представлены формулой: $(\Delta v)=0{,}1307-0{,}00108\ (t-5{,}430)$ съ наибольшимъ уклоненіемъ отъ непосредственныхъ наблюденій въ 2 процента. Выше 55° Δv убываетъ медленнѣе, чѣмъ соосвѣтствуетъ линейной формулѣ. Если экстраполируемъ значеніе (Δv) для давленія p=1 *kgr*, то найдемъ, что это значеніе 0,1307 *ccm* съ выведеннымъ изъ данныхъ Гейдвейлера 0,1315 *ccm.* и съ опредѣленнымъ Ферхе 0,1316 *ccm.* согласуется до 0,6%.

Относительно установленія теплотъ плавленія, измѣненія объёмовъ и координатъ кривой плавленія имѣемъ теперь совершенно независимыя другъ отъ друга опредѣленія. Ихъ можно подвергнуть критикѣ, которая для оцѣнки надежности этихъ опредѣленій будетъ имѣть окончательное значеніе. При этомъ можно поступать различнымъ образомъ. Напримѣръ съ помощью формулы

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(\Delta v)\ T}{R}$$

вычисляемъ теплоту плавленія (r) и сравниваемъ ее съ непосредственно-найденной теплотой плавленія.

Точки на кривой плавленія бензола до 3000 *kg.* даетъ формула

$$2)\ t=5,43+0,0283p-0,00000198p^2$$

и

$$3)\ p=34,4\ (t-5,43)+0,150\ (t-5,43)^2$$

съ среднимъ отклоненіемъ на 3% или на 9 *kg.*

Вычисляютъ теплоты плавленія съ помощью dT/dp или dp/dT, которыя получаются изъ 2) и 3) формулы и изъ значенія Δv, и такимъ образомъ получаютъ:

тепл. плавл. въ гр. калоріяхъ.

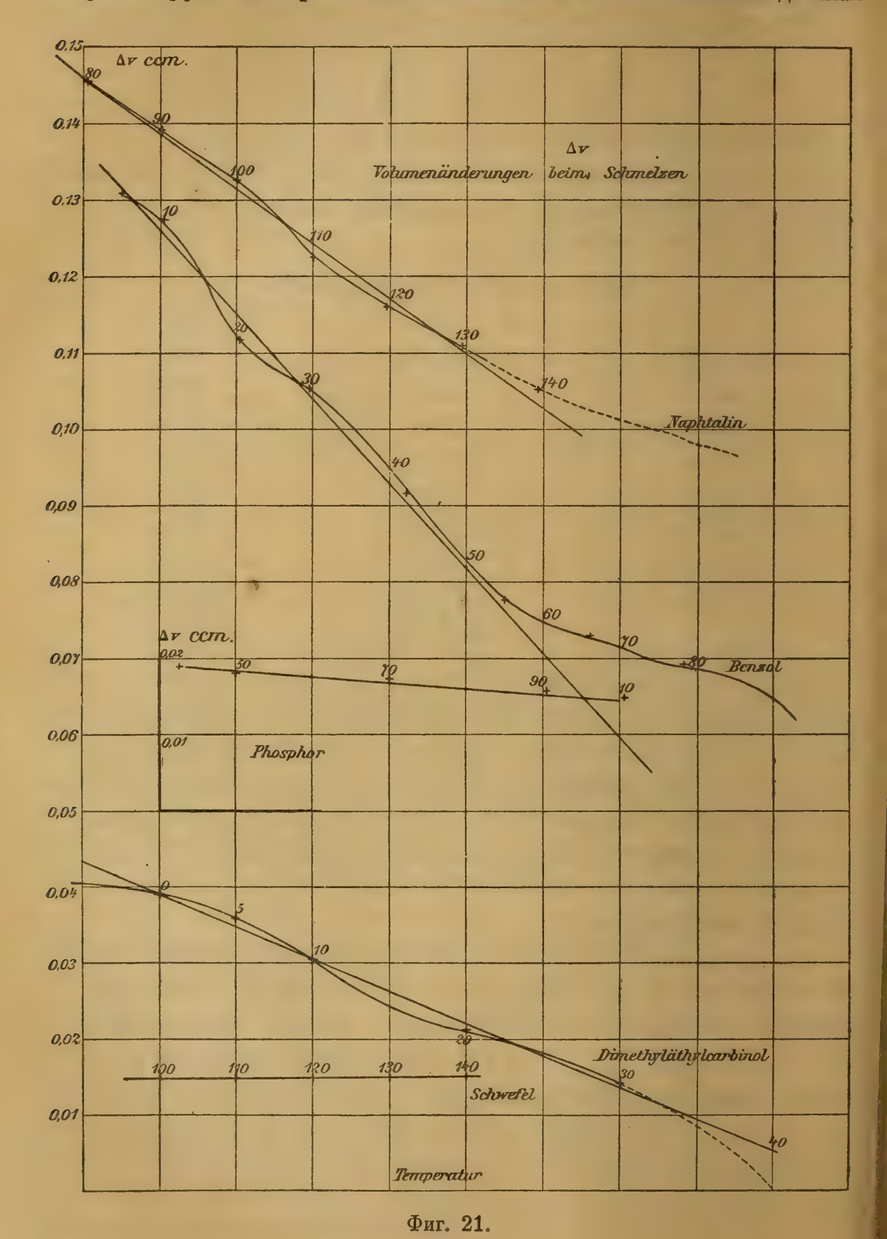
$t°$	(2)	(3)
5,43	30,0	29,2
10,12	30,3	30,0
20,13	29,1	29,6
29,59	30,1	30,9
42,06	29,9	30,6
55,02	29,0	29,0
66,00	32,6	30,6
77,96	(36,7)	(31,8)
	30,1±0,7;	30,0±0.6

До 70° теплота плавленія бензола на кривой плавленія измѣняется незамѣтно, выше 70° съ повышеніемъ температуры она увеличивается. Среднія непосредственныхъ калориметрическихъ опредѣленій теплоты плавленія 30,7±0,3 gr. cal. и косвенныхъ опредѣленій теплоты плавленія 30,1±0,6 gr. cal. различаются около 2%. Измѣненіе теплоты плавленія на кривой плавленія отъ 5° до 60°— незамѣтно мало и можетъ быть не больше+0,03% на одинъ 1° повышенія температуры.

Въ то время, какъ теплота плавленія бензола на кривой плавленія отъ 5°,4 и 1 kgr. давленія до 60° и 2300 kgr. измѣняется незамѣтно, потомъ до 78° и 3250 kgr. немного увеличивается, Δv отъ 5°,4 и 1 kgr. до 78° и 3250 kgr. уменьшается почти на половину своей величины при 5°,4 и 1 kgr. давленія — отъ 0,1307 ccm. до 0,0693 ccm. Надежда на то, что въ концѣ концовъ (r) и (Δv) въ какой-либо точкѣ состоянія кривой плавленія оба перейдутъ черезъ нулевое значеніе, такимъ образомъ, значительно уменьшилась.

3. У одного изъ веществъ, диметилэтилкарбинола, (Δv) прослѣжено до 0,31 своего значенія подъ давленіемъ 1 kgr., между тѣмъ какъ теплота плавленія (r) не измѣнилась замѣтно.

Такъ какъ изъ формулы (1) $t = -8{,}45 + 0{,}02205p - 0{,}00000260p^2$ экстраполируются координаты максимальной точки плавленія до $t_{max.}$



Фиг. 21.

41,2° и $p_{max.}$ 4200 kgr., изъ формулы $\Delta v = 0{,}0455 - 0{,}000850(t + 8{,}5)$ maximum кривой плавленія получается для 44,5°, и эти опредѣ-

ленія Δv достигаютъ до 30,0° и 2515 kgr., то въ этомъ случаѣ можно считать за доказанное, что (Δv) и (r) въ одной и той же точкѣ кривой плавленія не проходятъ черезъ нулевое значеніе.

Диметилэтилкарбинолъ 33,32 gr., точка плавленія при $p=1$ kgr.—8,45°.

t	$p_{cor.}$ kgr.	$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{граф.}$	Δv ccm.	$r_{граф.}$	r
—5,0°	180(20)	0,0208	0,0403	12,1	11,9
0,0°	410(20)	0,0206	0,0391	12,0	12,4
5,0°	660(17)	0,0198	0,0359	11,7	12,1
10,0°	893(15)	0,0168	0,0307	12,0	11,6
15,0°	1267(15)	0,0140	0,0243	11,6	10,5
20,0°	1595(40)	0,0128	0,0211	11,2	10,4
25,0°	2020(30)	0,0110	0,0182	11,5	10,8
30,0°	2490(30)	0,0088	0,0144	11,5	11,0
				11,7±0,25	11,3±0,66.

4. На фигурѣ 21 даны измѣненія объемовъ въ зависимости отъ температуры для кривыхъ плавленія нафталина, бензола, фосфора и диметилэтилкарбинола, равно какъ и для кривой превращенія ромбической сѣры въ моноклиническую. Ясно, что съ повышеніемъ температуры измѣненія объема пропорціонально уменьшаются. Это правило нужно считать приблизительнымъ, такъ какъ уклоненія отъ этого закона достигаютъ слишкомъ часто величины наибольшихъ ошибокъ (до 1%) и даже нерѣдко немного ихъ превосходятъ. Значительныя уклоненія отъ этого правила встрѣчаются у бензола выше 60°. На кривой превращенія сѣры Δv не зависитъ отъ p и T.

Такъ какъ Δv вообще уменьшается на кривой плавленія съ повышеніемъ температуры, то изъ уравненія

$$\left(\frac{d\Delta v}{dT}\right) = \frac{d_p\,\Delta v}{dT} - \frac{d_T\,\Delta v}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right)$$

слѣдуетъ:

$$\frac{d_T\,\Delta v}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right) > \frac{d_p\,\Delta v}{dT}$$

или:

$$\left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right)\left(\frac{dp}{dT}\right) > \frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\,.$$

На кривой превращенія ромбической сѣры въ моноклиническую это неравенство переходитъ въ равенство.

12. Форма кривыхъ плавленія.

Если извѣстны законы, по которымъ измѣняются объемъ и теплота плавленія въ зависимости отъ давленія и температуры, то можно будетъ интегрировать уравненіе:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R};$$

Если для теплоты плавленія R въ точкѣ состоянія кривой плавленія согласно съ нашими опытами мы примемъ, что она на кривой плавленія не измѣняется, тогда

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = 0 \text{ или } \left(\frac{dR}{dp}\right) = 0 \text{ [1]}.$$

Относительно зависимости измѣненій объема на кривой плавленія на основаніи сообщенныхъ опредѣленій возможны различныя правила, но рѣшить, какое изъ нихъ имѣетъ преимущество передъ другимъ, не вполнѣ возможно. Кажется вѣроятнымъ, что никакое правило не обладаетъ исключительнымъ дѣйствіемъ, но что каждое изъ нихъ имѣетъ опредѣленную силу въ собственномъ интервалѣ температуръ и давленій. Слѣдующіе законы для Δv выражаютъ опредѣленія Δv съ тѣми же самыми процентными уклоненіями (фиг. 21):

(1 *a*). . . $\Delta v = \alpha - \beta(T - T_0)$,

(2 *a*). . . $\Delta v T = A - B(T - T_0)$,

(3 *a*). . . $\Delta v T = A_1 - B_1 p$.

Коэффиціенты α, β, A, B, A_1, B_1, не измѣняются, если измѣняются на кривой плавленія T и p. Интегрируютъ послѣ введенія этихъ трехъ уравненій въ уравненіе Каузіуса-Клапейрона въ предположеніи, что

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = 0,$$

и въ соображеніи, что если $p=0$, то $T=T_0$, и, такимъ образомъ, соотвѣтственно законамъ (1 *a*), (2 *a*), (3 *a*) получаютъ интегральныя уравненія (1 *b*), (2 *b*) и (3 *b*):

(1 *b*.) $$p = \frac{R}{\alpha + \beta T_0}\left[\lg_n.\frac{T}{T_0} - \lg_n\frac{\alpha - \beta(T - T_0)}{\alpha}\right]$$

(2 *b*.) $$p = -\frac{R}{B}\lg_n.\frac{A - B(T - T_0)}{A}$$

(3 *b*.) $$T - T_0 = \frac{A_1}{R}p + \frac{B_1}{2R}p^2.$$

---

[1]) Гдѣ изъ текста не слѣдуетъ, что эти отношенія касаются только точки состоянія на кривой плавленія, то чтобы обозначить ихъ, какъ таковыя, они будутъ заключены въ скобки.

Уравненіе (3 b) есть то самое, которымъ при интерполяціи въ формѣ $T = T_0 + ap - bp^2$ пользовались для полученія большинства измѣренныхъ до сихъ поръ отрѣзковъ кривыхъ; теперь оно получаетъ еще иное значеніе. Въ формѣ:

$$T - T_0 = \frac{\Delta v T}{R} p - \frac{1}{2R}\left(\frac{d(\Delta v T)}{dp}\right) p^2 \tag{4}$$

его можно примѣнить для изученія различныхъ вопросовъ, такъ какъ при $p=0$

$$a = \frac{A_1}{R} \text{ и } b = \frac{B_1}{2R}.$$

Кривая плавленія бензола изъ формулы (4) получается очень удовлетворительно, если при давленіи $p = 1$ kgr. будутъ введены опредѣленныя для R и Δv значенія и значеніе $\left(\frac{d(\Delta v T)}{dp}\right)$; для другихъ веществъ при такомъ опредѣленіи постоянныхъ совпаденіе съ опытными данными менѣе хорошо.

Далѣе слѣдуютъ для четырехъ изслѣдованныхъ кривыхъ плавленія вычисленныя съ помощью постоянныхъ A_1 и B_1 по формулѣ $\Delta v T = A_1 - B_1 p$ и калориметрически опредѣленныхъ теплотъ плавленія постоянныя a и b и соотвѣтствующія значенія a и b «найденныя», по сообщенной ранѣе интерполяціонной формулѣ.

		Вычисленныя:	
	r gr. cal.	$a \times 10^4$	$-b \times 10^8$
Бензолъ	30,4	273	162
Нафталинъ	35,6	338	155
Фосфоръ	5,04	284	62
Диметилэтилкарбинолъ. .	12,0	215	262

Найденныя:	$a \times 10^4$	$-b \times 10^8$	
Бензолъ	283	198	$\Delta v T = 35{,}6 - 0{,}00420p$
Нафталинъ	351	111	$\Delta v T = 51{,}7 - 0{,}00475p$
Фосфоръ	272	50	$\Delta v T = 6{,}15 - 0{,}00027p$
Диметилэтилкарбинолъ. .	220	260	$\Delta v T = 11{,}1 - 0{,}00270p$

13. Кривизна кривыхъ плавленія.

Кривизну кривыхъ плавленія, опредѣляемую второй производной, можно вычислить еще другимъ путемъ, безъ знанія интегральной формы кривой плавленія. Если два уравненія:

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = 0 \text{ и } \Delta v = \alpha - \beta(T - T_0)$$

имѣютъ мѣсто, то для второй производной получаютъ простое выраженіе.

Дифференцируютъ уравненіе

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) = \frac{\Delta v T}{R},$$

и такимъ образомъ получаютъ:

(5) $$\frac{d^2T}{dp^2} = \frac{\Delta v}{R}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{T}{R}\left[\frac{d_p \Delta v}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{d_T \Delta v}{dp}\right] - $$
$$- \frac{\Delta v T}{R^2}\left[\frac{d_p R}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{d_T R}{dp}\right].$$

Согласно предположенію:

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = \frac{d_p R}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{d_T R}{dp} = 0$$

и

$$\left(\frac{d\Delta v}{dT}\right) = \frac{d_T \Delta v}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right) + \frac{d_p \Delta v}{dT} = \beta$$

и, принявъ въ соображеніе, что

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)\left[\frac{d_T \Delta v}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right) + \frac{d_p \Delta v'}{dT}\right] = \frac{d_p \Delta v}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{d_T \Delta v}{dp},$$

слѣдуетъ:

(6) $$\frac{d^2T}{d^2p} = -\frac{1}{R}\left(\frac{dT}{dp}\right)\left[\Delta v + \beta T\right]$$

и аналогичнымъ образомъ

(7) $$\frac{d^2p}{dT^2} = -\frac{1}{\Delta v T}\left(\frac{dp}{dT}\right)\left[\Delta v + \beta T\right].$$

Если вставить въ уравненіе (6) дѣйствительныя значенія для точки плавленія T_0, то получаются «вычисленныя» по $\frac{d^2T}{dp^2}$ значенія, которыя съ нѣкоторыми найденными изъ интерполяціонной формулы ($2b$) согласуются превосходно.

	r_{T_0}	$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{T_0}$	ΔV_{T_0}	T_0	$-\beta\times10^5$	$\left(\frac{-d^2T}{dp^2}\times10^8\right)_{\text{выч.}}$	$-2b\times10^8$
Бензолъ . .	30,10	0,0283	0,1307	278,4	108	372	396
Нафталинъ .	35,60	0,0351	0,1458	353,1	69	223	222
Диметилэтилкарбинолъ .	12,60	0,0220	0,0455	264,5	85	542	520
Фосфоръ . .	5,04	0,0280	0,0191	316,9	8	67	153
Сѣра (крив. превр).	3,16	0,0371	0,0139	368,4	0	—508	—426

Такимъ образомъ, измѣренныя измѣненія объема при плавленіи и кристаллизаціи устанавливаютъ не только направленіе кривыхъ

плавленія, но и найденную кривизну кривыхъ плавленія, которыя стоятъ въ извѣстномъ отношеніи съ значеніемъ $\frac{d^2T}{dp^2}$.

14. Измѣненіе теплоты плавленія, при постоянномъ давленіи, на кривой плавленія.

Непосредственныя опредѣленія теплоты плавленія R при постоянномъ давленіи на кривой плавленія съ помощью прямыхъ опредѣленій Δv и dT/dp изъ формулы $\left(dT/dp\right) = T\left(\Delta v/R\right)$ привели къ результату, что R на кривой плавленія въ температурномъ интервалѣ 50° измѣняется очень мало. Къ этому же результату приходятъ еще и другимъ путемъ. Такъ какъ для зависимости теплоты плавленія при постоянномъ давленіи на кривой плавленія имѣетъ мѣсто отношеніе

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = \frac{d_p R}{dT} + \frac{d_T R}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 1)$$

то, чтобы вычислить $\left(dR/dT\right)$, нужно опредѣлить $d_p R/dT$ и $d_T R/dp$.

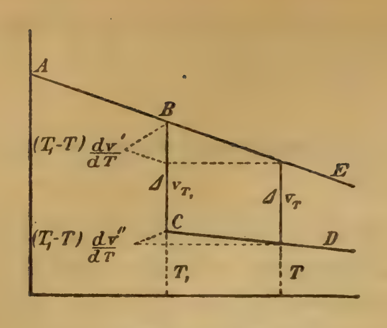
1) Чтобы получить зависимость теплоты плавленія отъ температуры при постоянномъ давленіи $d_p R/dT$ совершаютъ надъ опредѣленною массою вещества подъ постояннымъ давленіемъ p круговой процессъ Персона безъ всякихъ пренебреженій.

Прежде всего при точкѣ плавленія T подъ вліяніемъ притока теплоты плавленія R_T вещество расплавится и произведетъ работу $p\Delta v_T$. Послѣ охлажденія на $T-dT$ и удаленія теплоты $-c'_p dT$ и послѣ совершенія работы $-p\frac{d_p v'}{dT}dT$ наступитъ кристаллизація при $T-dT$ съ удаленіемъ теплоты R_{T-dT} и съ совершеніемъ работы $-p\Delta v_{T-dT}$. Наконецъ, нагрѣваютъ до T, придавая теплоту $c'_p dT$ и производятъ работу $-p\frac{d_p v''}{dT}$. Сумма всѣхъ работъ равняется 0:

$$R_T - R_{T-dT} - (C'_p - C''_p)dT - p\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v'_{,}}{dT}\right)dT + \\ + p\left(\Delta v_T - \Delta v_{T-dT}\right) = 0,$$

такъ какъ сумма всѣхъ внѣшнихъ работъ, какъ слѣдуетъ изъ фиг. 21а, равняется 0:

$$\Delta v_T - \Delta v_{T-dT} - \left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)dT = 0.$$



Фиг. 21а.

Вслѣдствіе этого:

$$\frac{d_p R}{dT} = C'_p - C''_p,$$

гдѣ теплота плавленія и удѣльная теплота измѣрена въ механическихъ единицахъ, въ калориметрическихъ единицахъ будетъ:

$$\frac{d_p r}{dT} = c'_p - c''_p. \quad . \quad . \quad . \qquad (2)$$

2) Вліяніе давленія на теплоту плавленія находятъ при изслѣдованіи изотермическаго кругового процесса. Вещество сначала находится при p и T въ какой-либо точкѣ состоянія кривой плавленія. Давленіе будетъ повышено на dp и будетъ произведена работа: $(p + dp/_2)\frac{d_T v'}{dp}\ dp$, вещество кристаллизуется: $-R_{p+dp}$ и $-\Delta v_{p+dp}(p+dp)$, потомъ кристаллы расширяются: $-(p+dp/_2)\frac{d_T v''}{dp}\ dp$ и при T и p происходитъ плавленіе: $+\Delta v_p p$ и $+R_p$.

Сумма всѣхъ внѣшнихъ работъ при изотермическомъ круговомъ процессѣ равняется 0.

$$d_T R = -(p+dp)\,\Delta v_{p+dp} + p\Delta v_p - p\left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right) dp,$$

Такъ какъ

$$\Delta v_p - \Delta v_{p+dp} = \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right) dp,$$

то слѣдуетъ:

$$\frac{d_T R}{dp} = -\Delta v_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (3)$$

Если ввести эти частныя измѣненія R съ T и p въ уравненіе (1), дающее эти измѣненія теплоты плавленія при постоянномъ p на кривой плавленія, то получаютъ:

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = C'_p - C''_p - \Delta v_p\left(\frac{dp}{dT}\right) \quad . \quad . \quad . \qquad (4)$$

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = C'_p - C''_p - \frac{R_p}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (5)$$

или въ калориметрическихъ единицахъ:

$$\left(\frac{dr}{dT}\right) = c'_p - c''_p - \frac{\Delta v_p}{43}\left(\frac{dp}{dT}\right)$$

$$\left(\frac{dr}{dT}\right) = c'_p - c''_p - \frac{r_p}{T}$$

Такъ какъ во многихъ случаяхъ съ большимъ или меньшимъ приближеніемъ имѣетъ мѣсто отношеніе $(c'_p - c''_p)\, T = r_p$, то $\left(\frac{dr_p}{dT}\right) = 0$ или очень мало. Въ слѣдующей таблицѣ находятся величины, входящія въ уравненіе (5), для тѣхъ веществъ, теплоты плавленія которыхъ были опредѣлены непрямымъ путемъ. Значенія $\left(\frac{dr}{dT}\right)$ могутъ указывать только на порядокъ величинъ. Значенія $c'_p - c''_p$ равнымъ образомъ очень ненадежны. Однако, сравнивая r/T_0 и $c'_p - c''_p$, очевидно, что они суть величины одного и того же порядка, вслѣдствіе чего $\left(\frac{dr}{dT}\right)$ и $c'_p - c''_p - \frac{r}{T^0}$ должны быть очень малы. Далѣе слѣдуетъ, что при большемъ повышеніи температуры на кривой плавленія $\left(\frac{dr}{dT}\right)$ будетъ, вѣроятно, возрастать, такъ какъ съ повышеніемъ температуры $\frac{r}{T}$ убываетъ и $c'_p - c''_p$, вѣроятно, увеличивается.

	$\left(\frac{dr}{dT}\right)$	$r_{p=1}$	T_0	$\left(\frac{r_{p=1}}{T_0}\right)$	c'_p	c''_p	$c'_p - c''_p$	$c'_p - c''_p - \frac{r}{T_0}$
Фосфоръ . .	+0,002	5,04	317	0,016	0,204	0,179	0,025	+0,009
Нафталинъ .	—0,027	35,60	353	0,100	0,482	0,399	0,083	—0,017
Бензолъ . .	+0,010	30,40	278	0,100	0,313	0,203	0,110	+0,010
Диметилэтил-карбинолъ .	+0,002	12,00	264	0,045	—	—	—	—

Въ дѣйствительности эти малыя значенія $\left(\frac{dr}{dT}\right)$ и $c'_p - c''_p - \frac{r}{T_0}$ — величины одного и того же порядка.

15. Адіабатическія измѣненія состоянія на кривой плавленія.

По Clausius'у разность энергіи между количествомъ жидкости и кристалловъ, находящихся въ равновѣсіи между собою въ какой-либо точкѣ состоянія кривой плавленія, измѣняется, если давленіе и температура будутъ измѣнены такъ, что произойдетъ измѣненіе состоянія на кривой плавленія, какъ даетъ уравненіе:

$$\left(\frac{de}{dT}\right) = c' - c'' + \frac{r}{T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Не слѣдуетъ смѣшивать этой разности энергіи, e, съ измѣненіемъ энергіи при постоянномъ давленіи и температурѣ, r_p, съ, обыкновенной теплотой плавленія.

c' и c'' въ уравненіи (1) обозначаютъ то количество теплоты

которое тѣло въ состояніи кристаллическомъ или жидкомъ получаетъ или отдаетъ при такихъ измѣненіяхъ состоянія, при чемъ оно можетъ отчасти расплавиться или кристаллизоваться. Отношеніе его къ удѣльной теплотѣ даютъ уравненія:

$$c' = c'_p - T\frac{d_p v'}{dT}\left(\frac{dp}{dT}\right) \text{ и } c'' = c''_p - T\frac{d_p v''}{dT}\left(\frac{dp}{dT}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Значеніе $\frac{c_p - c}{c_p}$ равняется такимъ образомъ измѣненію температуры при адіабатическомъ измѣненіи давленія на $\left(\frac{dp}{dT}\right)$ — на измѣненіе давленія на кривой плавленія.

Вставляя въ уравненіе (1) уравненія (2), получаютъ:

$$\left(\frac{de}{dT}\right) = c'_p - c''_p + \frac{r}{T} - \frac{T}{43}\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)\left(\frac{dp}{dT}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

или

$$\left(\frac{de}{dT}\right) = c'_p - c''_p + \frac{r}{T} - \frac{r}{\Delta v}\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Два послѣдніе члена (3) уравненія можно представить также въ видѣ:

$$\left[\Delta v - T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)\right]\frac{1}{43}\left(\frac{dp}{dT}\right)$$

Опытъ теперь учитъ, что часто при давленіи $p = 1$, во всякомъ случаѣ достаточно близко, имѣетъ мѣсто уравненіе:

$$\Delta v = T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

и такъ какъ множитель $\frac{1}{43}\left(\frac{dp}{dT}\right)$ обыкновенно при давленіи $p = 1$ kg. равенъ приблизительно 1, то слѣдовало бы:

$$\left(\frac{de}{dT}\right) = c'_p - c''_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Итакъ, $\left(\frac{de}{dT}\right)$ будетъ положительнымъ и за повышеніямъ давленія, при которомъ измѣнялась температура на кривой плавленія, слѣдовало бы плавленіе кристалловъ вещества; такимъ образомъ повышеніе давленія сопровождается дальнѣйшимъ вторичнымъ повышеніемъ давленія. Но опытъ учитъ, что вторичныхъ измѣненій давленія послѣ внезапныхъ измѣненій давленія въ системѣ изъ кристалловъ и жидкости не встрѣчается, но что за нимъ слѣдуютъ противоположныя измѣненія. Вслѣдствіе этого уравненіе (5) не вполнѣ точно, потому что разность $\Delta v - T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)$ должна быть отрицательная и ея абсолютное значеніе должно еще пре-

восходитъ значеніе $c'_p - c''_p$. Такимъ образомъ приходятъ къ результату:

$$T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) > \Delta v \text{ и } \frac{1}{43}\left(\frac{dp}{dT}\right)\left[-\Delta v + T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)\right] + \\ + c'_p - c''_p < 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Эти вторичныя измѣненія давленій, слѣдующія за внезапными измѣненіями давленій какой-либо системы, состоящей изъ кристалловъ и жидкости, можно найти другимъ путемъ и вывести дальнѣйшія отношенія между направленіемъ поверхностей энергій и объемовъ около кривой плавленія.

Если $\frac{d_s T'}{dp}$ обозначаетъ измѣненіе температуры при адіабатическомъ измѣненіи давленія на единицу давленія для жидкости, $\frac{d_s T''}{dp}$ — то же самое для кристалловъ, и $\left(\frac{dT}{dp}\right)$ — измѣненіе точки плавленія для единицы измѣненія давленія, то слѣдующее сопоставленіе даетъ перечень различныхъ возможностей, которыя могутъ встрѣтиться при адіабатическомъ измѣненіи давленія системы, состоящей изъ кристалловъ и жидкости, при давленіи и температурѣ равновѣсія.

$$\frac{d_s T'}{dp} > \frac{d_s T''}{dp} > \left(\frac{dT}{dp}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\frac{d_s T''}{dp} > \frac{d_s T'}{dp} > \left(\frac{dT}{dp}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) > \frac{d_s T'}{dp} > \frac{d_s T''}{dp}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) > \frac{d_s T''}{dp} > \frac{d_s T'}{dp}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

$$\frac{d_s T'}{dp} > \left(\frac{dT}{dp}\right) > \frac{d_s T''}{dp}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\frac{d_s T''}{dp} > \left(\frac{dT}{dp}\right) > \frac{d_s T'}{dp}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Если внезапно измѣнить давленіе въ сосудѣ, гдѣ опредѣленное количество кристалловъ и жидкости находятся сначала въ равновѣсіи при извѣстной температурѣ и давленіи, то произойдетъ прежде всего кристаллизація или плавленіе на счетъ имѣющейся въ распоряженіи вслѣдствіе адіабатическаго процесса теплоты, за ними потомъ послѣдуютъ дальнѣйшія измѣненія давленія, которыя будутъ обусловлены и регулированы стремленіемъ системы подыскать новыя

условія равновѣсія подъ данными условіями утока теплоты. Но слѣдующія измѣненія давленія, благодаря тому, что связаны утокомъ теплоты, происходятъ гораздо медленнѣе первыхъ; скорости первыхъ измѣненій давленія опредѣляются максимальными скоростями кристаллизаціи и плавленія.

Въ отдѣльныхъ изъ этихъ шести случаевъ, если при плавленіи происходитъ увеличеніе объема, должно ожидать слѣдующихъ явленій.

Если въ (1) и (2) случаяхъ послѣ быстраго повышенія давленія температура среды поднимется выше температуры равновѣсія, то произойдетъ быстрое плавленіе, вслѣдствіе чего давленіе поднимется еще выше, достигнетъ нѣкотораго maximum'а и затѣмъ соотвѣтственно утоку теплоты изъ смѣси кристалловъ и жидкости упадетъ до первоначальнаго давленія равновѣсія. При быстромъ пониженіи давленія должно слѣдовать еще дальнѣйшее пониженіе и затѣмъ снова повышеніе. Такое вторичное измѣненіе давленія и не наблюдается и не допускается теоріей.

Если въ случаяхъ (3) и (4) за начальнымъ повышеніемъ давленія слѣдуетъ быстрая кристаллизація, то ей соотвѣтствуетъ быстрое паденіе давленія. Это поднятіе давленія перешло бы потомъ въ медленное паденіе его, соотвѣтствующее утоку теплоты въ ванну. При быстромъ пониженіи давленія давленіе сначала скоро, затѣмъ медленно повышается. Въ обоихъ случаяхъ на кривой, представляющей давленія въ зависимости отъ времени, должно находиться быстрое измѣненіе паденія или повышенія давленія.

Въ случаѣ (5) послѣ внезапнаго повышенія давленія жидкость была бы доведена до температуры высшей, чѣмъ температура плавленія, соотвѣтствующая новому давленію, но кристаллы были бы переведены на низшую температуру; при пониженіи давленія вмѣсто этого произошло бы противоположное — жидкость кристаллизовалась бы и кристаллы расплавились бы. Смотря по тому, тотъ или иной преобладаетъ процессъ, были бы замѣчены ослабленныя явленія, соотвѣтствующія случаямъ: (1) и (2) или (3) и (4).

Чтобы изучить съ количественной стороны описанныя явленія, которыя можно встрѣтить при адіабатическихъ измѣненіяхъ давленій, произведемъ приблизительныя вычисленія для гипотетическаго средняго вещества, плавящагося съ расширеніемъ; при этомъ основываемъ вычисленія на фактическихъ отношеніяхъ прибора, въ которомъ производились адіабатическія измѣненія. Сосудъ прибора заключаетъ 50 ccm. Измѣненіе давленія въ 5 atm. соотвѣтствуетъ

передвиженію стрѣлки манометра на циферблатѣ въ 1 mm. Такому измѣненію давленія между 1,000 и 2,000 kgr. соотвѣтствуетъ измѣненіе объема сосуда на 0,02 ccm. Если температура плавленія была 0°, $\left({}^{dT}/{}_{dp}\right) = 0{,}02°$, и адіабатическіе коэффиціенты ${}^{d_s T'}/{}_{dp}$ и $\left({}^{d_s T''}/{}_{dp}\right)$ отличались отъ $\left({}^{dT}/{}_{dp}\right)$ на $10^0/_0$, то при внезапномъ измѣненіи давленія на 100 kgr. система была доведена до температуры, которая на 0,2° отличается отъ температуры новаго равновѣсія. Такимъ образомъ, если принять среднюю удѣльную теплоту всѣхъ кристалловъ и жидкости равной 0,4 и ихъ количество равнымъ 50 gr., то для быстрой кристаллизаціи или плавленія имѣлось бы въ распоряженіи 4 gr. cal. Если принять далѣе теплоту плавленія равной 30 gr. cal., то расплавилось бы или кристаллизовалось 0,13 gr.; при чемъ, если измѣненіе объема будетъ около $10^0/_0$, то объемъ всего количества измѣнился бы на 0,013 ccm. Этому измѣненію объема соотвѣтствовало бы потомъ измѣненіе давленія на 3,7 kgr.— очевидно замѣтную такимъ образомъ величину.

У веществъ, кристаллизующихся съ уменьшеніемъ объема, при очень многочисленныхъ внезапныхъ измѣненіяхъ давленія и повышеніяхъ давленія на различныхъ точкахъ кривой плавленія въ интерваллѣ 4,000 kgr. никакъ нельзя было замѣтить продолженія измѣненія давленія въ направленіи первоначальнаго его измѣненія, несмотря на то, что произвольныя измѣненія давленій доходили до 500 kgr. и должны были бы повлечь за собою вторичныя измѣненія, въ общемъ до 20 kgr.

Также и неравномѣрность при измѣненіи давленія у такихъ веществъ не была замѣчена, хотя она врядъ ли могла ускользнуть отъ наблюденія, еслибы существовали значительныя неравенства въ смыслѣ уравненій (3), (4), (5) и (6).

Внезапному измѣненію давленія на ± 100 kgr. обыкновенно соотвѣтствуетъ измѣненіе температуры въ опредѣленномъ количествѣ жидкости и кристалловъ на ± 2°. Это разница между температурой кристаллизующейся или плавящейся системы и ванною обусловлена измѣненіемъ давленія. Вблизи температуры равновѣсія ни кристаллизація, ни плавленіе не могутъ итти съ присущими имъ максимальными скоростями. Оба процесса въ этомъ и въ какомъ-либо еще бо̀льшемъ интервалѣ прежде всего регулируются утечкою теплоты. Можно предположить, что скорость паденія давленія пропорціональна разности данной температуры и температуры равновѣсія, или разности соотвѣтствующихъ давленій. Но это недопустимо, такъ какъ линейная скорость кристаллизаціи

при малыхъ переохлажденіяхъ увеличивается значительно быстрѣе, нежели это соотвѣтствуетъ пропорціональности. Вслѣдствіе этого можно утверждать, что скорость паденія давленія будетъ пропорціональна линейной скорости кристаллизаціи, умноженной на поверхность кристалловъ и на измѣненіе объема при кристаллизаціи. Такимъ образомъ, на основаніи этого положенія вычисленіе паденія давленія со временемъ изъ непосредственно измѣренной въ трубкѣ линейной скорости кристаллизаціи невозможно, такъ какъ она внутри принимаемаго здѣсь во вниманіе температурнаго интервала съ просвѣтомъ трубки отъ 0,2 mm. до 2 mm. быстро увеличивается, а въ болѣе широкихъ трубкахъ не можетъ быть хорошо прослѣжена. Во всякомъ случаѣ, для веществъ, у которыхъ $\frac{\Delta v}{R}$ приблизительно одинаково, какъ бензолъ, нафталинъ, бензофенонъ, уксусная кислота, этиленъ-дибромидъ и пр., скорость паденія давленія при одинаковыхъ внезапныхъ измѣненіяхъ давленія отъ давленія равновѣсія приблизительно одинакова и измѣняется незначительно съ температурой и давленіемъ. При установкѣ давленія на 100 kgr. отъ давленія равновѣсія скорость измѣненія давленія до давленія равновѣсія около 30—40 kgr. въ минуту. А скорость кристаллизаціи при температурѣ на 2° ниже точки плавленія у бензофенона 0,25 mm. въ минуту, между тѣмъ какъ максимальная скорость кристаллизаціи для него принимается 55 mm. въ минуту. Поэтому, если посредствомъ внезапнаго измѣненія давленія система доводится до температуры, отличающейся отъ температуры равновѣсія, то паденіе или повышеніе давленія должно было бы происходить со скоростью, которая около 200 разъ больше скорости при разности давленій въ 100 kg. и именно на величину, которая, по вышеуказанному предположенію составляла бы 4% произвольнаго измѣненія давленія. Эти быстрыя вторичныя измѣненія давленій у нормальныхъ веществъ, плавящихся съ увеличеніемъ объема, не были замѣчены; но за то наблюдались у всѣхъ, плавящихся или превращающихся со сжатіемъ, какъ вода, какъ азотнокислый аммоній или іодистое серебро. У этихъ веществъ за равномѣрнымъ движеніемъ манометрической стрѣлки при произвольномъ измѣненіи давленія послѣ каждой остановки стрѣлки слѣдуетъ быстрое ея движеніе въ противоположномъ направленіи. Для воды и льда между—10° и—20° величина этихъ быстрыхъ измѣненій равна 20% первоначальнаго измѣненія давленія. Такъ какъ внутри всего изслѣдованнаго интервала температуръ и давленій, который для большинства веществъ простирается выше 80° и 4500 kg., ни у одного изъ нормальныхъ веществъ не было замѣ-

чено такое значительное быстрое измѣненіе положенія манометрической стрѣлки, то отсюда слѣдуетъ заключить, что внутри означенной области температуръ и давленій адіабатическія (изентропическія) кривыя жидкости и кристалловъ вблизи кривой плавленія приблизительно идутъ параллельно или что, благодаря адіабатическому измѣненію давленія, количества обѣихъ фазъ (кристалловъ и жидкости) измѣняются въ довольно незначительной мѣрѣ. Но разсчетъ адіабатическаго измѣненія давленія въ тройной точкѣ показываетъ, что послѣ адіабатическихъ измѣненій давленія равновѣсіе въ общемъ не строго соблюдается и въ томъ случаѣ, если плавленіе происходитъ съ расширеніемъ, потому что въ тройной точкѣ адіабатическій коэффиціентъ жидкости долженъ по меньшей мѣрѣ, быть отличнымъ отъ адіабатическаго коэффиціента одного изъ родовъ кристалловъ.

Если адіабатическія кривыя жидкости и кристалловъ совпадаютъ, то изъ:

$$\frac{d_s T'}{dp} = \frac{T}{c'_p} \cdot \frac{d_p v'}{dT} \text{ и } \frac{d_s T''}{dp} = \frac{T}{c''_p} \cdot \frac{d_p v''}{dT} \ldots (14)$$

слѣдуетъ:

$$\frac{\frac{d_p v'}{dT}}{\frac{d_p v''}{dT}} = \frac{c'_p}{c''_p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

и, если совпадаютъ обѣ адіабатическія кривыя съ кривой плавленія, то:

$$RT\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) = \Delta v T (c'_p - c''_p) \ . (16)$$

Такъ какъ далѣе въ этомъ случаѣ $({}^{de}/_{dT}) = 0$, то изъ (7) слѣдуетъ:

$$T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) > \Delta v \ \ldots\ldots\ldots (17)$$

и изъ (16):

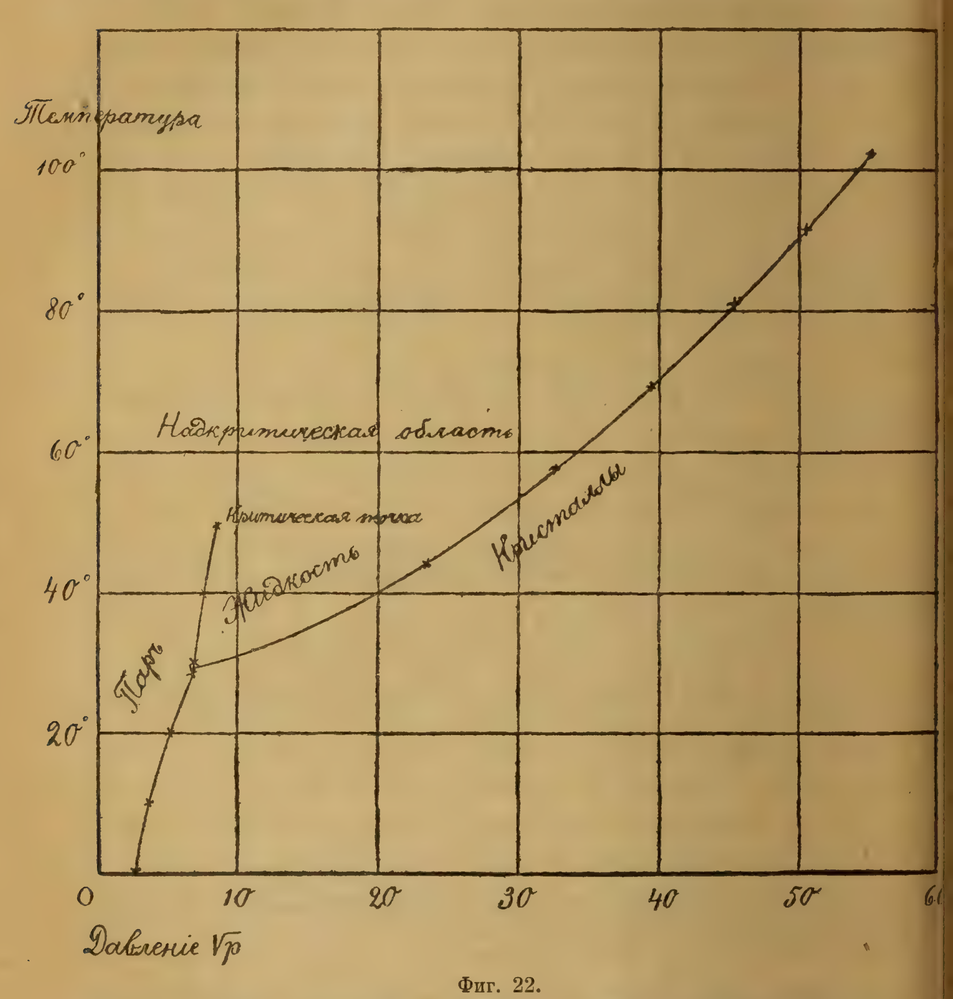
$$T(c'_p - c''_p) > R \ \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

Въ такомъ случаѣ вблизи кривой плавленія изобары объема и энергіи направлены такъ, будто бы они пересѣкались при температурѣ выше абсолютнаго нуля.

16. Критическая точка на кривой упругости пара и кривая плавленія.

Та конечная точка кривой упругости пара, въ которой Δv и теплота испаренія оба обращаются въ 0, лежитъ обыкновенно при гораздо высшей температурѣ, чѣмъ максимальная точка плавленія; такъ напримѣръ, критическая точка бензола лежитъ при $t = 290°$ и

p=50 kg.; однако встрѣчается и обратное положеніе. Кривая плавленія обыкновенной кристаллической углекислоты I была установлена до 11°,23 и 4036 kgr., кривая плавленія полиморфной углекислоты II, которая является устойчивой только выше 2800 kgr. и—7°,5 до 10°92 и 3487 kgr. и, въ концѣ концовъ, кривая пре-



Фиг. 22.

вращенія обоихъ видовъ полиморфныхъ кристалловъ до 10°,42 и 4360 kg. При критической температурѣ углекислоты 31° эти три кривыя пересѣкаютъ параллельно ось давленій при 6070 (I), 4200 (II) и 6500 kgr. (кривая превращенія). Нѣтъ никакого основанія для того, чтобы при критической температурѣ происходило измѣненіе направленія кривыхъ плавленія. Однако въ то время, когда была

изслѣдована углекислота, реализація ея кристалловъ II вида при температурахъ выше критической не могла быть осуществлена, такъ какъ лопнулъ приборъ.

Но прекрасные кристаллы другого вещества хлористаго фосфонія были реализированы при температурѣ гораздо выше критической температуры этого вещества. Точка плавленія и критическая точка этого вещества находятся въ согласіи съ данными Вантъ-Гоффа при 28°,5 и 50 kg. и при 49° и 76 kg. На фиг. 22 видны кривыя упругости пара кристалловъ и жидкости и кривая плавленія, которая прослѣжена до 102°,4 и 3050 kg. Для всѣхъ трехъ кривыхъ построена діаграмма съ нанесенными на ось давленій значеніями не просто p, но $\sqrt{p}$. Замѣчательно, что кривая плавленія простирается далеко въ область температуры выше критической. При пересѣченіи, проходящемъ черезъ критическую точку параллельно оси давленій, какъ и слѣдовало ожидать, перерыва или измѣненія въ направленіи кривой плавленія не замѣчается. У всѣхъ трехъ кривыхъ равновѣсія кривизна кривыхъ нормальная, $\frac{d^2T}{dp^2}$ — отрицательное, если температуры равновѣсія установить въ зависимости отъ давленія p, а не $\sqrt{p}$, какъ на діаграммѣ. Измѣненіе объема въ тройной точкѣ равняется 0,87 на 1 gr., что въ пять разъ больше наибольшей до сихъ поръ извѣстной величины измѣненія объема нафталина. Также и теплота плавленія 180 gr. cal. на 1 gr. необыкновенно большая, въ два раза превышаетъ теплоту плавленія воды. Основаніе всѣхъ этихъ ненормальныхъ явленій находится въ томъ, что хлористый фосфоній безъ диссоціаціи не плавится. Теплота плавленія кривой съ измѣненіемъ температуры отъ 40° до 60° измѣняется не болѣе 3%; кажется, она съ температурой незначительно возрастаетъ, между тѣмъ какъ Δv уменьшается на 21%. Кривизна кривой плавленія соотвѣтствуетъ уменьшенію Δv на кривой плавленія. Изъ хода кривой плавленія получается $\frac{d^2T}{dp^2} = 73 \times 10^{-7}$, изъ уменьшенія Δv при повышеніи температуры слѣдуетъ: $\frac{d^2T}{dp^2} = -91 \times 10^{-7}$. (§ 13 формула (6)).

17. Кривыя превращенія полиморфныхъ кристалловъ.

Полиморфизмъ, какъ показали опыты надъ образованіемъ числа ядеръ въ переохлажденныхъ жидкостяхъ въ зависимости отъ температуры и изслѣдованіе кривыхъ плавленія, есть широко распространенное свойство вещества. Встрѣчается-ли полиморфизмъ у каждаго вещества, этого рѣшить еще нельзя, пока эти изслѣдова-

нія простираются на сравнительно малыя части поля состоянія. Также и вопросъ о томъ, принадлежитъ-ли каждому изъ многихъ полиморфныхъ кристалловъ свое поле состояній (абсолютно-устойчивыхъ) по этой самой причинѣ рѣшить нельзя; очень можетъ быть, что число вообще возможныхъ, дѣйствительно существующихъ кристаллическихъ формъ больше числа тѣхъ формъ, которымъ присуща абсолютная устойчивость на полѣ состоянія.

Направленіе кривыхъ превращенія равнымъ образомъ будетъ опредѣляться по общему уравненію: $\frac{dT}{dp}=\frac{\Delta vT}{R}$, гдѣ Δv и R имѣютъ аналогичное значеніе, какъ и на кривой плавленія. Однако полному развитію кривыхъ превращенія препятствуетъ кривая плавленія или, правильнѣе, кривая, состоящая изъ различныхъ частей кривыхъ плавленія разныхъ родовъ кристалловъ, совокупность которыхъ отдѣляетъ область состоянія абсолютно-устойчивыхъ кристаллическихъ формъ отъ поля состоянія жидкости. Такъ какъ кристаллы, какъ показываетъ опытъ, не переносятъ перегрѣванія, то ни въ какомъ случаѣ не приходится реализировать въ полѣ состоянія жидкости части кривой плавленія, загибающейся къ оси давленій; наоборотъ, кажется вѣроятной реализація кристаллическихъ формъ въ абсолютно-устойчивой области аморфной формы, ниже загибающейся отъ оси давленій части кривой плавленія, и тогда получается возможность прослѣдить части кривыхъ превращенія подъ полемъ, ограниченнымъ кривой плавленія. Вѣроятность встрѣтить замкнутыя кривыя очень мала, особенно если обнаружится, что всѣ молекулы одного рода кристалловъ имѣютъ одинъ и тотъ же молекулярный вѣсъ. Однако существуетъ возможность, даже вѣроятность того, что на нѣкоторыхъ кривыхъ превращенія могутъ быть найдены такія особенныя точки, гдѣ съ одной стороны $\Delta v=0$, въ то время какъ R обладаетъ нѣкоторымъ конечнымъ значеніемъ, и съ другой стороны такія особенныя точки, гдѣ $R=0$, тогда какъ Δv имѣетъ конечную величину. Въ дѣйствительности, такія точки, гдѣ $R=0$, найдены на кривой превращенія іодистаго серебра, на кривой превращенія льда I въ ледъ II и на кривой превращенія льда I въ III.

Нѣкоторыя превращенія полиморфныхъ кристалловъ происходятъ быстро и легко обратимы, и изученіе хода кривыхъ такихъ превращеній не представляетъ никакихъ трудностей. Но многія превращенія идутъ такъ медленно, что прочная установка ординатъ ихъ кривыхъ возможна только при громадной затратѣ времени, а то даже и совсѣмъ невозможна. Для быстро совершающихся и об-

ратимыхъ превращенiй можно прiемъ при опредѣленiи координатъ кривой плавленiя употребить для опредѣленiя координатъ кривой превращенiя.

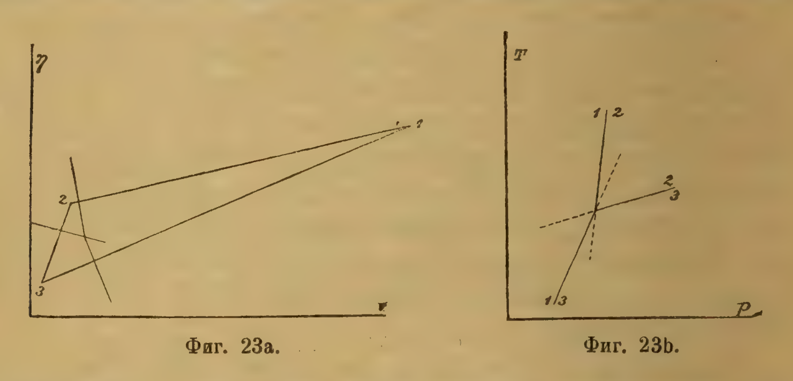
18. Тройныя точки.

(Annalen der Physik. 6, p. 65—73).

Въ точкахъ пересѣченiя кривой превращенiя съ кривыми упругости пара обоихъ видовъ кристалловъ, съ кривыми ихъ плавленiя или съ нѣкоторой другой кривой превращенiя встрѣчаются три кривыя равновѣсiя. Въ такой точкѣ пересѣченiя, въ тройной точкѣ, вслѣдствiе этого три фазы вещества находятся между собою въ равновѣсiи. Относительно положенiя встрѣчающихся въ тройной точкѣ кривыхъ равновѣсiя получаютъ нѣкоторыя важныя правила. Первое изъ нихъ особенно важно въ дѣлѣ составленiя дiаграммы состоянiя, такъ какъ оно устанавливаетъ контроль найденныхъ кривыхъ равновѣсiя, безъ знанiя сопровождающихъ это превращенiе измѣненiй объема или энергiи. Это правило получается очень просто при совершенiи перехода отъ дiаграммы энтропiи—объемовъ къ дiаграммѣ температуры—давленiй. Оно гласитъ: I) продолженiе кривой абсолютно-устойчиваго ровновѣсiя выше тройной точки проходитъ между двумя другими кривыми абсолютно-устойчиваго равновѣсiя (См. также Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte стр. 96, 1901 г. и выводъ этого правила § 8).

Относительно тройной точки, въ которой пересѣкаются двѣ кривыя плавленiя и одна кривая превращенiя, это правило принимаетъ слѣдующее специальное выраженiе: кривая плавленiя, относящаяся къ абсолютно-устойчивому равновѣсiю, при температурѣ выше тройной точки можетъ только круче подниматься, т. е. имѣть большее значенiе dT/dp, чѣмъ другая кривая плавленiя. Приэтомъ безразлично, пересѣкаетъ-ли эта кривая превращенiя идущую отъ низшей температуры кривую плавленiя, или эта кривая превращенiя начинается въ тройной точкѣ пересѣченiя двухъ кривыхъ плавленiя и идетъ къ высшимъ давленiямъ. Вслѣдствiе этого загибанiе кривой плавленiя къ оси давленiй никогда не можетъ быть обусловлено появленiемъ новой полиморфной модификацiи, превращенiе которой въ первоначальную модификацiю обратимо. На это особенно должно указать, потому что найденное загибанiе кривой плавленiя къ оси давленiй ни въ какомъ случаѣ не можетъ быть обусловлено переходомъ отъ кривой плавленiя одной модификацiи на кривую плавленiя другой модификацiи.

Далѣе получаются еще два правила, по которымъ будетъ опредѣляться положеніе кривой равновѣсія съ наибольшимъ измѣненіемъ объема или съ наибольшею разностью энергіи. Если даны энтропія η и объема v трехъ совмѣстно существующихъ въ тройной точкѣ фазъ 1, 2 и 3, то, перенося ихъ значенія на діаграмму ηv, получаютъ фундаментальный треугольникъ (123). Фиг. 23 a и b. Сторона треугольника, проэкція которой на ось объемовъ равняется суммѣ проэкцій двухъ другихъ сторонъ на ту же ось объемовъ, соотвѣтствуетъ превращенію съ наибольшимъ измѣненіемъ объема. Отъ перпендикуляровъ, падающихъ съ любой точки внутри треугольника на стороны треугольника, перпендикуляръ на сторону треугольника съ наибольшей проэкціей находится всегда между двумя другими перпендикулярами, такъ что находящаяся внѣ трехъ перпендикуляровъ точка при своемъ движеніи параллельно оси p встрѣчаетъ всегда на второмъ мѣстѣ перпендикуляръ стороны съ наибольшей проэкціей. Такъ какъ далѣе направленіе трехъ кривыхъ равновѣсія въ тройной точкѣ получается, если отпечатать эти перпендикуляры съ плоскости ηv на плоскости pT, то, переходя отъ фиг. 23^a къ фиг. 23^b , получается положеніе Дюгема: 2) вблизи тройной точки кривая равновѣсія, относящаяся къ превращенію съ наибольшимъ измѣненіемъ объема, отъ точки, двигающейся параллельно оси давленій, будетъ встрѣчаться на второмъ мѣстѣ. Совершенно аналогичнымъ образомъ приходятъ къ положенію Розебома: 3) кривая соотвѣтствующая превращенію съ наибольшимъ измѣненіемъ энергіи будетъ встрѣчаться въ точкѣ, двигающейся параллельно оси температуръ, во второмъ мѣстѣ (Roozeboom. «Die heterogenen Gleichgewichte» 98, 1901).



Фиг. 23a. Фиг. 23b.

Если совершаютъ въ тройной точкѣ круговой процессъ, въ которой масса вещества, первоначально находящаяся въ 1 фазѣ

переходитъ во 2-ю, потомъ въ 3-ю и, наконецъ, снова превращается въ первоначальную, то сумма всѣхъ работъ при этомъ изотермическомъ круговомъ процессѣ равняется 0, и такъ какъ давленіе не измѣняется и

$$\Delta v_{13} + \Delta v_{23} - \Delta v_{13} = 0 \ldots\ldots (1)$$

то слѣдовательно:

$$R_{12} + R_{23} - R_{13} = 0 \ldots\ldots (2)$$

Далѣе имѣютъ мѣсто уравненія:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{12} = \frac{\Delta v_{12} T_\circ}{R_{12}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{23} = \frac{\Delta v_{23} T_\circ}{R_{23}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{13} = \frac{\Delta v_{13} T_\circ}{R_{13}} \ldots (3)$$

Если бы были извѣстны два значенія Δv и R, то былъ бы опредѣленъ фундаментальный треугольникъ и можно было бы построить значеніе ($^{dT}/_{dp}$). Въ дѣйствительности, однако, гораздо легче опредѣлить направленіе кривой равновѣсія, нежели измѣненіе объема или теплоты превращенія. Если извѣстны значенія($^{dT}/_{dp}$), то возможно построить множество треугольниковъ, подобныхъ фундаментальному треугольнику, и отпечатаніемъ перевести ихъ съ плоскости Tp на плоскость ηv. Если далѣе извѣстно одно значеніе Δv или, что рѣже случается, одно значеніе R, то фундаментальный треугольникъ опредѣленъ, и всѣ другія значенія Δv и η или R можно непосредственно читать на діаграммѣ ηv.

Изъ этого разнообразія тройныхъ точекъ, играющихъ въ большомъ числѣ выдающееся значеніе на діаграммахъ состоянія веществъ, четыре года тому назадъ были реализированы только два вида, именно тройныя точки, соотвѣтствующія точкамъ плавленія и превращенія при незначительной упругости пара. Уже гораздо раньше Roseboom (Récueil des Traveaux de Pays-Bas **6**, 315, 1887), на основаніи изслѣдованія Рейхера о направленіи кривой плавленія и превращенія сѣры, указалъ на существованіе тройной точки, въ которой расплавленная сѣра находится въ равновѣсіи съ ромбической и моноклинической; но самое положеніе ея было установлено позднѣе, послѣ того какъ удалось прослѣдить кривую плавленія и превращенія при значительно высшихъ давленіяхъ, чѣмъ прежде.

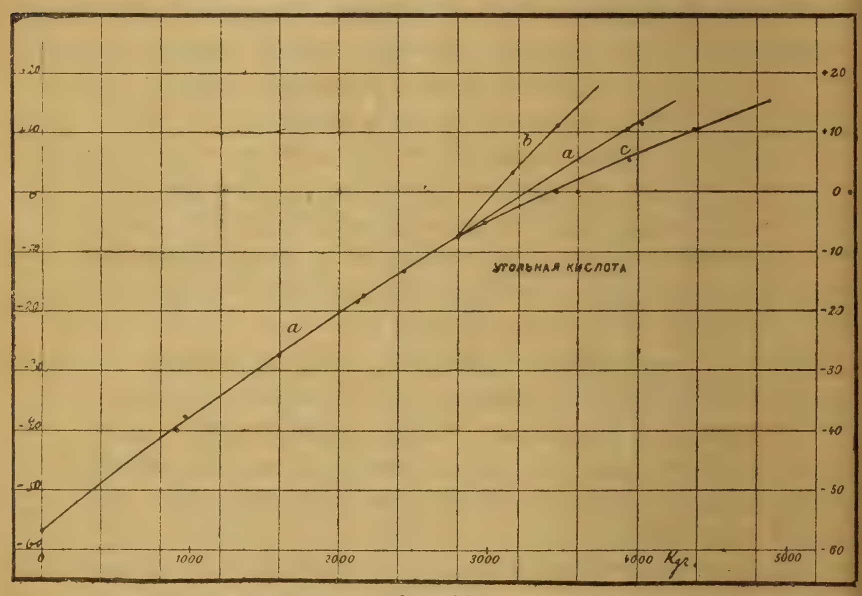
Для реализированныхъ до сихъ поръ типовъ тройныхъ точекъ слѣдуютъ реальныя діаграммы состоянія.

1) Тройная точка углекислоты при—7.5° и 2800 kg. (Фиг. 24).

Кривая a есть кривая плавленія обыкновенной кристаллической углекислоты I. Эта кривая реализирована отъ тройной точки—кристаллы, паръ, жидкость—которая по Villard'у и Jarry лежитъ при—

56,7° и 5,2 kg., до тройной точки при—7,5° и 2800 kg. и выше этой точки.

Въ тройной точкѣ начинаются кривая плавленія углекислоты II *b* и кривая превращенія *c* обоихъ видовъ кристалловъ I и II. При давленіяхъ и температурахъ, лежащихъ ниже кривыхъ *a* и c, постоянной является обыкновенная кристаллическая углекислота; при пониженіи давленія, если обыкновенная углекислота находится ниже кривой *c* и выше параллельной къ оси давленій линіи, проходящей черезъ тройную точку, то при пересѣченіи кривой превращенія *c* образуется углекислота II; понижая давленіе больше, обыкновенная углекислота начинаетъ плавиться, въ то время какъ



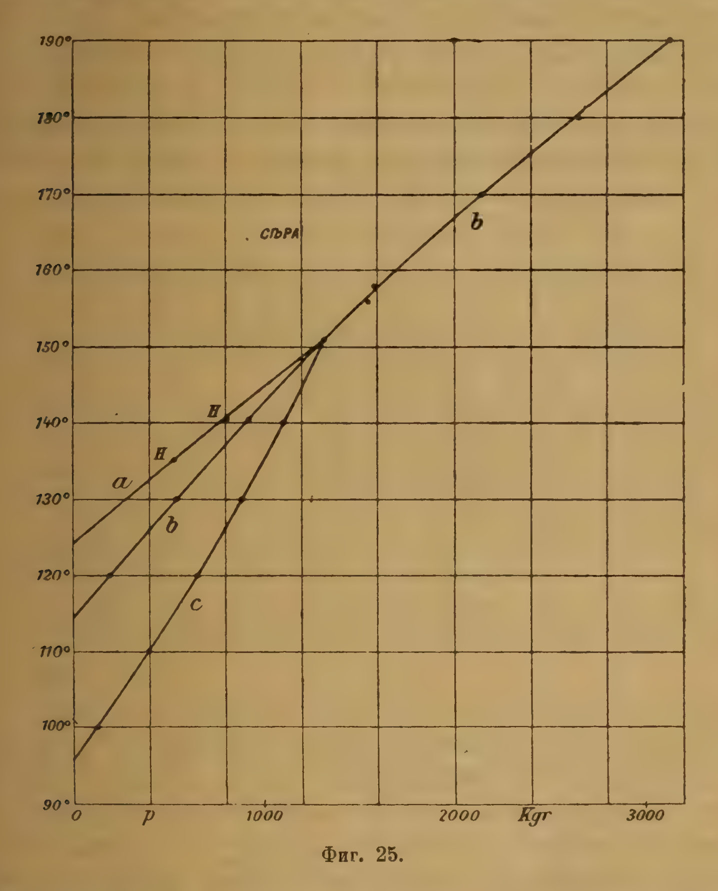
Фиг. 24.

превращеніе во II-ую продолжается; при пересѣченіи *b* плавятся, наконецъ, и кристаллы II-й углекислоты. Выше кривой *a* и *b* лежитъ поле состоянія жидкой углекислоты.

2) Тройная точка сѣры при 151° и 1320 kg. (Фиг. 25).

При очень малыхъ давленіяхъ находятся три тройныя точки, при 95,4° встрѣчаются кривыя упругости пара ромбической и моноклинической сѣры съ кривой превращенія ромбической и моноклинической сѣры, при 114,3° кривая упругости пара ромбической сѣры съ кривой жидкой сѣры и кривой плавленія ромбической сѣры *b* и, наконецъ, при 120° кривая давленія пара моноклинической и жидкой сѣры съ кривой плавленія моноклинической сѣры.

Въ виду того, что давленіе паровъ сѣры при этой температурѣ незначительно, на данной реальной діаграммѣ эти давленія пара не нанесены. Ниже кривой *c* и *b* лежитъ поле состоянія ромбической сѣры, выше *a* и *b*—жидкой сѣры, между *a* и *c* и кривой упругости пара моноклинической сѣры, совпадающей съ осью температуръ, находится поле состоянія моноклинической сѣры. Если понижать давленіе надъ ромбической сѣрой, то при пониженіи давленія послѣ



Фиг. 25.

пересѣченія кривой превращенія *c* начинается превращеніе ромбической сѣры, но при опредѣленіи давленій равновѣсія получаются точки кривой плавленія ромбической сѣры. Поступая такимъ образомъ, на кривую плавленія моноклинической сѣры перейти не удалось. Для этой цѣли должно было исходить отъ моноклинической сѣры. Точки *H* на кривой плавленія моноклинической сѣры, на кривой *a*, опредѣлены въ 1854 г. W. Hopkins'омъ.

3) Тройная точка азотно-кислаго аммонія при 64,2° и 930 kg. (Фиг. 26).

Азотно-кислый аммоній въ изслѣдованномъ полѣ состоянія находится въ трехъ различныхъ кристаллическихъ формахъ, изъ которыхъ выше 84,6° при незначительномъ давленіи устойчивой формой является гексагональная; обѣ другія суть ромбическія (В. Шварцъ) Кривыя упругости паровъ этихъ различныхъ видовъ кристалловъ на реальной діаграммѣ совпадаютъ съ осью температуръ. При 31,8° и очень маломъ давленіи въ равновѣсіи находятся кристаллы 4 и 3 вмѣстѣ съ паромъ, то же самое имѣетъ мѣсто при 84,6° для кристалловъ 3 и 2. Кривая превращенія (2,3) падаетъ съ повышеніемъ давленія къ низшимъ темпера-



Фиг. 26.

турамъ, и кривая превращенія (3,4) поднимается къ высшимъ температурамъ. Поле состоянія кристалловъ 3 вполнѣ ограничено кривою упругости пара и обѣими кривыми превращенія (2,3) и (3, 4). Выше кривыхъ превращенія (2, 3) и (2, 4) лежитъ поле состоянія кристалловъ 2 и ниже (2,4) и (3,4) — кристалловъ 4. Въ тройной точкѣ при 64,2° и 930 kg. три вида кристалловъ находятся между собою въ равновѣсіи.

19. Діаграмма состоянія іодистаго метилена.

(Annalen der Physik. 6, 74—83).

Всѣ тройныя точки различныхъ типовъ находятся на діаграммѣ состоянія іодистаго метилена, составленной авторомъ и Р. Хольманомъ.

Если для составленія реальной діаграммы состоянія желаютъ распространить изслѣдованія на большія части плоскости *Tp*, то въ виду сильныхъ давленій приходится прибѣгнуть къ стальному сосуду, гдѣ невозможно непосредственно видѣть вещество во время его превращенія, и поэтому приходится наблюдать измѣненіе объема или энергіи при превращеніи для опредѣленія координатъ кривыхъ равновѣсія. Прямыя наблюденія глазомъ превращающагося вещества, при которыхъ пользовались бы измѣненіемъ оптическихъ свойствъ превращающихся фазъ, иногда были бы полезны, но иногда не давали бы результатовъ.

Кромѣ опредѣленія самаго давленія равновѣсія при составленіи діаграммы состоянія, при которомъ вещество въ стальномъ сосудѣ недоступно непосредственному наблюденію, имѣются нѣкоторыя указанія, позволяющія въ концѣ концовъ установить діаграмму безспорно.

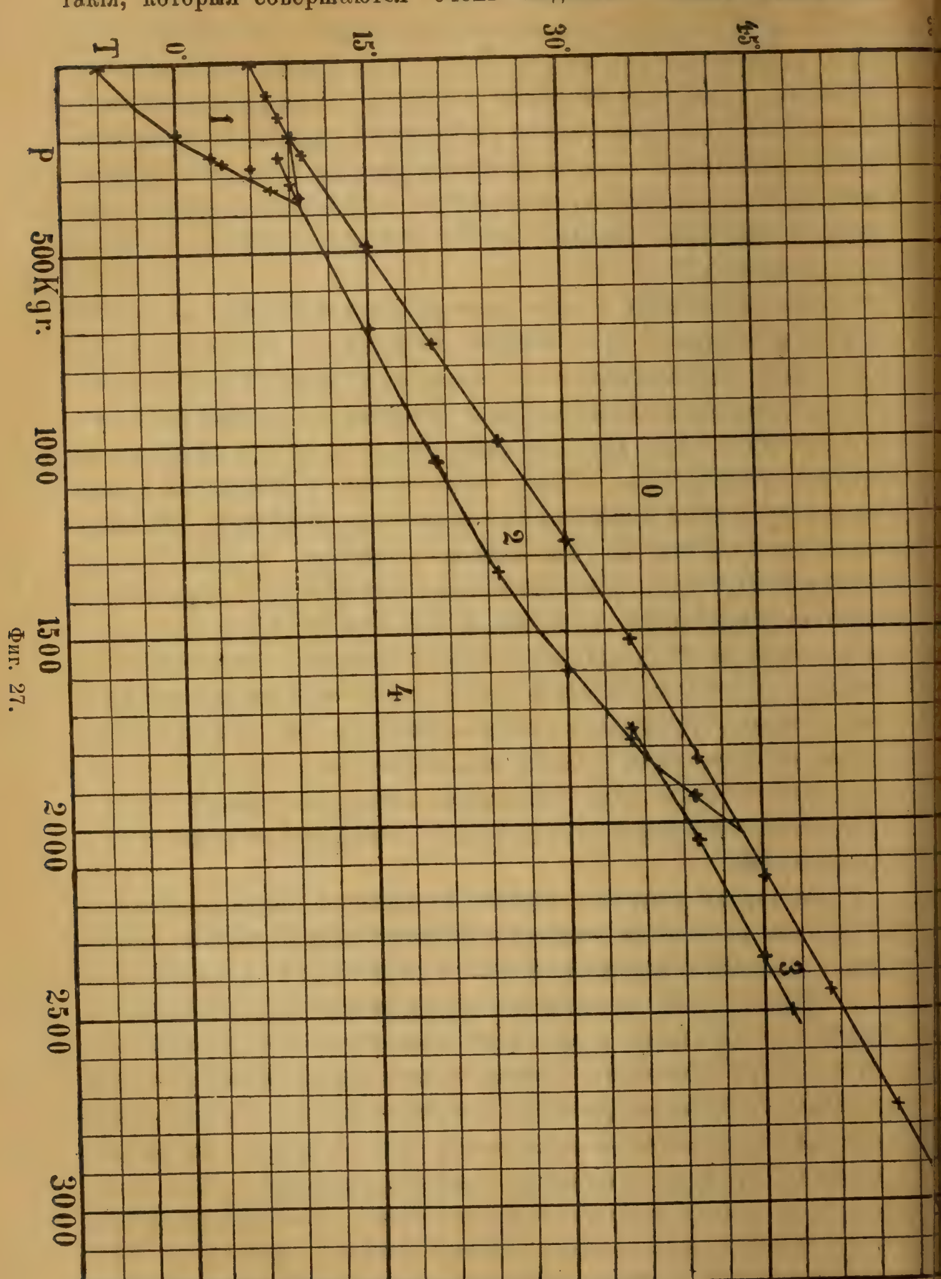
1) До тѣхъ поръ, пока значеніе $^{dT}/_{dp}$ кривой равновѣсія измѣняется незначительно, послѣдующія паденіе и повышеніе давленія, обусловленныя измѣненіемъ объема при измѣненіи состоянія, происходятъ почти съ одинаковою скоростью, потому что изслѣдованныя до сихъ поръ измѣненія состояній если даже они состояли въ превращеніи различныхъ кристалловъ другъ въ друга, совершаются по мѣрѣ притока и утечка теплоты. Значительное измѣненіе скорости, съ которою происходятъ такія вторичныя измѣненія давленія, указываетъ такимъ образомъ, по крайней мѣрѣ, на измѣненіе какой-либо одной изъ этихъ фазъ.

2) На измѣненіе фазы указываетъ также наступленіе измѣненія направленія кривой, соединяющей опредѣленныя точки состоянія равновѣсія.

3) Въ такихъ точкахъ измѣненія направленія всегда встрѣчаются три кривыя равновѣсія, положеніе которыхъ должно соотвѣтствовать общему правилу о положеніи кривыхъ равновѣсія въ тройной точкѣ.

4) Наконецъ, систематическое изслѣдованіе поля состоянія по дальнѣйшимъ кривымъ превращенія дополняетъ эту діаграмму. Для этой цѣли при различныхъ температурахъ ванны давленіе измѣнялось скачкообразно въ предѣлахъ отъ 200—300 kg., и послѣ такого измѣненія давленія были наблюдаемы въ продолженіе 5 минутъ слѣдующія за ними вторичныя измѣненія давленія. Если послѣ одного изъ такихъ произвольныхъ измѣненій давленія вторичныя измѣненія давленія возрастали больше, чѣмъ при другихъ, то послѣ такого измѣненія давленія происходило измѣненіе состоянія. При этихъ систематическихъ опытахъ можно пропускать только измѣне-

нія состоянія съ очень маленькими измѣненіями объемовъ или такія, которыя совершаются очень медленно. Послѣ нахожденія



Фиг. 27.

какой-либо точки равновѣсія обыкновенно не трудно бываетъ прослѣдить кривую равновѣсія даннаго измѣненія состоянія.

Для составленія такихъ полныхъ діаграммъ состоянія нужно время и спокойное, систематическое продолженіе изслѣдованія. Изслѣдованіе іодистаго метилена длилось 400 рабочихъ часовъ. Результаты этого изслѣдованія видны на діаграммѣ (фиг. 27).

Поля состоянія. Іодистый метиленъ въ изслѣдованной области состоянія тертраморфенъ. Поле состоянія, на которомъ каждый изъ четырехъ видовъ кристалловъ является абсолютно-устойчивымъ, видно на діаграммѣ. Кромѣ этихъ четырехъ видовъ кристалловъ въ границахъ состоянія діаграммы другихъ видовъ кристалловъ не образуется. Поля состоянія трехъ видовъ кристалловъ представляютъ собою узкія полосы, проходящія между широкими полями состоянія жидкости и кристалловъ 4 рода; вслѣдствіе этого четвертый видъ кристалловъ не плавится, прежде чѣмъ не подвергнется превращенію.

Границы полей состоянія. 1) Поле состояніе 1-го рода кристалловъ ограничено своей кривой упругости пара, совпадающей для выбраннаго масштаба давленій съ осью T, кривой плавленія (1,0) и кривыми превращенія (1,2) и (1,4).

2) Поле состоянія кристалловъ II-го рода ограничено кривой плавленія (0,2) и тремя кривыми превращенія: (1,2), (2,4) и (2,3).

3) Поле состоянія кристалловъ III-го рода описано не вполнѣ; извѣстныя его границы—это кривая плавленія (0,3) и кривыя превращенія (2,3) и (3,4).

4) Точно также и поле состоянія кристалловъ IV-го рода описано только отчасти; извѣстныя его границы—это кривая упругости пара кристалловъ 4-го рода, совпадающая на діаграмѣ съ осью T и кривыя превращенія: (1,4), (2,4) и (3,4).

Тройныя точки. Реализованы шесть тройныхъ точекъ, въ которыхъ находятся въ равновѣсіи слѣдующія фазы при слѣдующихъ давленіяхъ и температурахъ:

1) При давленіи около 0,0001 kg. и температурѣ 5,71° въ равновѣсіи паръ, жидкость и кристаллы I-го рода.

2) При еще меньшемъ давленіи и температурѣ—6,5° пара въ равновѣсіи съ кристаллами 1-го и IV-го рода.

3) При давленіи 210 kg. и температурѣ 9,1° жидкость въ равновѣсіи съ кристаллами I-го и II-го рода.

4) При нѣсколько высшемъ давленіи — 360 kg. и температурѣ 10,0° въ равновѣсіи между собою кристаллы I-го, II-го и IV-го рода.

5) При давленіи 1790 kg. и температурѣ 43,1° въ равновѣсіи жидкость и кристаллы II-го и III-го рода.

6) При давленіи 2020 kg. и температурѣ 35,5° въ равновѣсіи между собою кристаллы II-го, III-го и IV-го рода.

Знанія положенія этихъ тройныхъ точекъ вполнѣ достаточно, чтобы въ общемъ видѣ набросать діаграмму; но при составленіи діаграммы положеніе тройныхъ точекъ получается лишь послѣ всего. Положеніе кривыхъ равновѣсія въ тройныхъ точкахъ, какъ это можно видѣть изъ діаграммы, соотвѣтствуетъ правилу, требующему, чтобы продолженіе любой кривой равновѣсія абсолютной устойчивости прошло между двумя кривыми абсолютной устойчивости. Только у одной изъ этихъ кривыхъ равновѣсія реализованъ отрѣзокъ, не соотвѣтствующій абсолютно-устойчивому равновѣсію, это именно отрѣзокъ кривой превращенія (2,4) ниже тройной точки (1,2,4).

20. Діаграмма состоянія воды. (Фиг. 28).

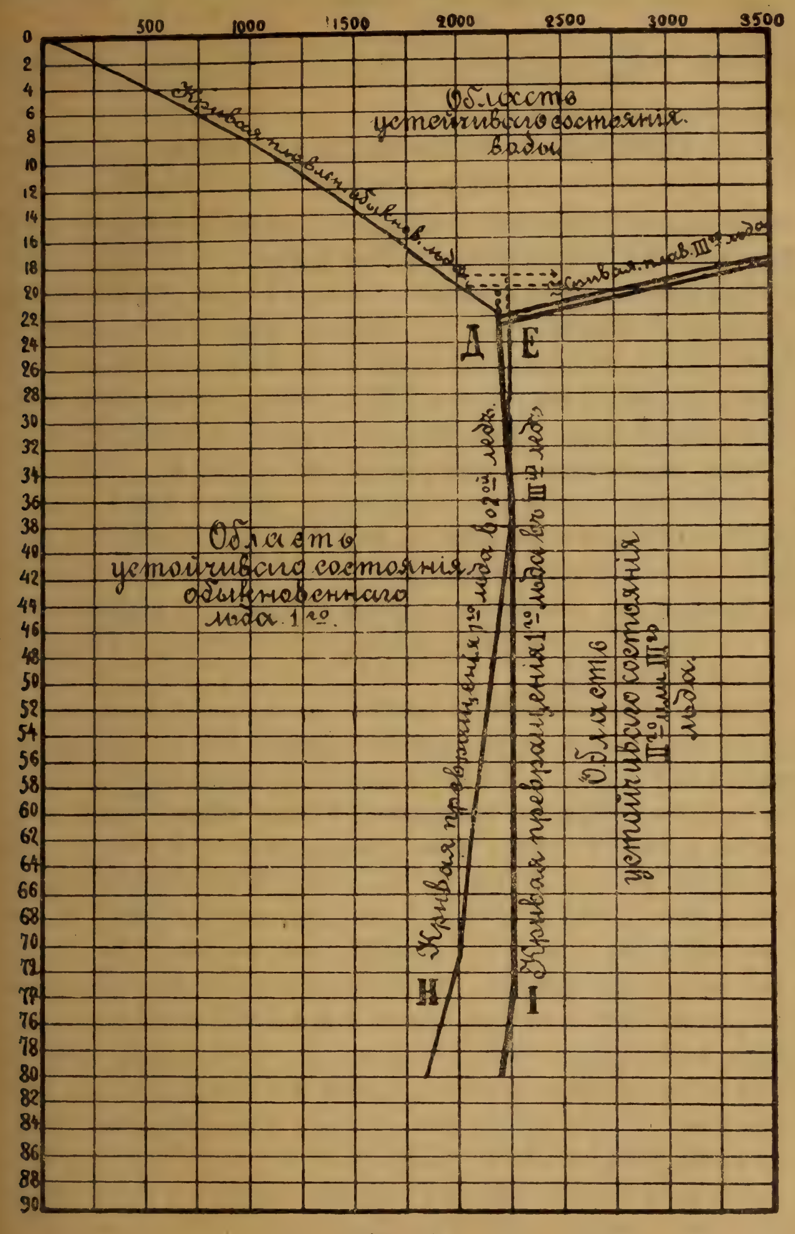
(Annales der Physik, 2 p. 1—31).

Для кривыхъ превращенія двухъ веществъ удалось изслѣдовать части кривыхъ превращенія, на которыхъ $R=0$, въ то время какъ Δv имѣетъ весьма большое значеніе. Эти вещества суть ледъ и іодистое серебро. Мы ограничиваемся одной лишь діаграмой состоянія льда, такъ какъ данныя отношенія здѣсь вполнѣ выяснены, и это вещество имѣетъ особенное значеніе.

Отъ давленія 4,6 mm. ртути при 0° до точки состоянія D при—22,0° и 2200 kgr. (фиг. 28) продолжается абсолютно устойчивая часть кривой плавленія обыкновеннаго льда. Если поднять давленіе надъ обыкновеннымъ льдомъ между—22° и—60° до 2400 kg., то образуется новый видъ льда—ледъ III. Объемъ этого льда меньше, чѣмъ объемъ воды, вслѣдствіе чего, такъ какъ R также положительное, кривая плавленія этого вида льда съ повышеніемъ давленія поднимается къ высшимъ температурамъ. Координаты этой кривой плавленія Dg были прослѣжены до — 17,3° и 3605 kg.; ея координаты даетъ формула: $t - 22{,}0 = 0{,}00438\ (p - 2200) - 77 \times 10^{-8}\ (p - 2200)^2$. Ходъ кривой, такимъ образомъ, указываетъ на максимальную точку плавленія льда III при—15,8° и 5040 kg. Въ точку пересѣченія кривой плавленія обыкновеннаго льда съ кривой плавленія льда III попадаетъ кривая превращенія льда III, кривая DI, которая съ пониженіемъ температуры идетъ съ нѣсколько высшимъ давленіемъ до — 46° и 2255 kg., а потомъ при дальнѣйшемъ паденіи температуры загибается къ низшимъ давленіямъ.

Изъ направленія кривыхъ плавленія и превращенія въ тройной

точкѣ D и изъ измѣненія объема при превращеніи обыкновеннаго



Фиг. 28.

льда въ ледъ III получаются теплоты превращенія и измѣненія объема при другихъ измѣненіяхъ состоянія въ тройной точкѣ.

Если обозначать воду черезъ 0, обыкновенный ледъ—1, и ледъ III-ій—3, то при $T=251°$ и $p=2200$ kg. получается:

$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{13}=-0{,}4, \left(\frac{dT}{dp}\right)_{30}=0{,}00424 \left(\frac{dT}{dp}\right)_{01}=-0{,}0115$ и $\Delta v_{13}=-0{,}193$ ccm., откуда слѣдуетъ:

$r_{13}=3$ gr. cal., $r_{30}=70$ gr. cal., $r_{01}=-73$ gr. cal; и $\Delta v_{30}=0{,}05$ ccm.,
$\Delta v_{01}=0{,}14$ ccm.

Если при—80° поднять давленіе надъ обыкновеннымъ льдомъ до 2600—2900 kg., то получается новый видъ льда—II, объемъ котораго существенно не отличается отъ объема льда III. Вслѣдствіе этого кривая плавленія льда II, которая однако не прослѣжена, поднимается съ повышеніемъ давленія къ высшимъ температурамъ и идетъ, вѣроятно, какъ кривая *EF*, такъ какъ кривая превращенія обыкновеннаго льда въ ледъ II встрѣчаетъ ее въ точкѣ *E* кривой плавленія обыкновеннаго льда при—22,4° и 2230 kg. Такъ какъ далѣе измѣненіе объема при превращеніи обыкновеннаго льда въ ледъ II и обыкновеннаго льда въ ледъ III существенно не отличаются, то термическія данныя льда II и III не могутъ между собою существенно различаться. Кривая превращенія обыкновеннаго льда въ ледъ II, кривая *EH* загибается къ меньшимъ давленіямъ при—34° и 2252 kg.

Точка пересѣченія обѣихъ кривыхъ превращенія обыкновеннаго льда въ ледъ II или въ III, кривыхъ *EH* и *DI*, не можетъ какъ принимаетъ Розебомъ, («Die heterogenen Gleichgewichte», 200, 1901) быть началомъ кривыхъ превращенія обоихъ видовъ льда II и III. Если бы взглядъ Розебома былъ правильнымъ, то, идя отъ низкихъ температуръ по пути *EH* и *DI* выше ихъ точки пересѣченія, возможно попасть только на одну изъ этихъ кривыхъ, такъ какъ это есть прямое слѣдствіе того предположенія, что въ точкѣ пересѣченія начало кривой превращенія. Въ дѣйствительности при повышеніи температуры получаются двѣ кривыя *EH* и *DI*. Далѣе искали такую кривую, которую принимаетъ Розебомъ, но ее не нашли. Уже въ работѣ надъ видами льда было показано, что начало кривыхъ превпревращенія обоихъ видовъ льда слѣдуетъ искать совсѣмъ въ другомъ мѣстѣ поля состоянія, именно тамъ, гдѣ пересѣкаются кривыя плавленія льда II и III. При теперешнихъ знаніяхъ о двухъ новыхъ видахъ льда нельзя рѣшительно утверждать, который изъ нихъ устойчивѣе, такъ какъ каждый изъ нихъ самъ по себѣ былъ реализированъ въ соприкосновеніи съ обыкновеннымъ льдомъ или водою, но не въ соприкосновеніи съ другимъ новымъ видомъ льда.

21. Форма кривыхъ превращенія льда.

Кривыя превращенія льда I въ ледъ II и льда I въ ледъ III при пониженіи температуры обѣ загибаются. Такимъ образомъ, въ обоихъ случаяхъ получаются максимумы давленій превращенія, лежащіе для превращенія льда I въ ледъ II при—34° и 2252 kgr. и для превращенія льда I въ ледъ III при — 43° и 2255 kgr. Вслѣдствіе этого внутри извѣстныхъ границъ давленія при одинаковомъ давленіи получаются двѣ значительно отличныя другъ отъ друга температуры превращенія. Такимъ образомъ существуютъ въ равновѣсіи между собою ледъ I и III подъ давленіемъ 2230 kgr. при—31° и при—70° и ледъ I и II подъ тѣмъ же самымъ давленіемъ при — 25° и — 39°. Производная $\frac{dT}{dp}$ измѣняется въ своемъ значеніи на обѣихъ кривыхъ превращенія и при пониженіи температуры отъ отрицательнаго значенія переходитъ черезъ $\pm\infty$ къ положительному.

Въ слѣдущей таблицѣ находятся нѣсколько графически интерполированныхъ точекъ обѣихъ кривыхъ превращенія и, кромѣ теплотъ превращенія, вычисленныя значенія $\frac{dT}{dp}$ для означенныхъ промежутковъ температуры въ томъ предположеніи, что $\Delta v_{13} = \Delta v_{12} = - 0{,}19$ ccm. и не зависитъ отъ температуры.

Кривая превращенія льда I въ ледъ II.

$t°$	p kgr.	$\frac{dT}{dp}$	r cal.
— 24	2230		
		— 0,4	+ 3
— 32	2252		
		$\mp\infty$	0
— 36	2252		
		+ 0,14	— 8
— 40	2223		
		+ 0,10	— 10
— 50	2125		
		+ 0,14	— 7
— 60	2055		
		+ 0,18	— 5
— 70	2000		
		+ 0,08	— 11
— 80	1880		

Кривая превращенія льда I въ ледъ III.

$t°$	p kgr.	$\frac{dT}{dp}$	r cal.
— 22	2200		
		— 0,3	+ 4
— 30	2255		
		— 0,5	+ 2
— 40	2255		
		$\mp\infty$	0
— 46	2225		
		+ 0,8	— 1,0
— 50	2250		
		+ 0,7	— 1,4
— 60	2236		
		+ 0,6	— 1,6
— 70	2220		

Кривая превращенія льда III идетъ значительно правильнѣе, чѣмъ льда II. Послѣдняя имѣетъ двѣ точки изгиба при —45° и —60°. Если бы разница между удѣльными теплотами при постоянномъ давленіи льда I и III была 0,1, то это значеніе дало бы зависимость теплоты превращенія отъ температуры.

Такъ какъ измѣненія объемовъ при превращеніяхъ имѣетъ очень значительныя величины, а въ интервалѣ температуръ отъ — 22° до — 80°, какъ это показываетъ непосредственныя опредѣленія, они измѣняются незначительно, то при извѣстной температурѣ теплота превращенія при обоихъ превращеніяхъ будетъ равна 0. На это же указываютъ и другія наблюденія, которыя имѣютъ мѣсто при совершеніи превращеній. Чѣмъ ближе къ той точкѣ, гдѣ $r = 0$, тѣмъ короче время послѣ произвольнаго измѣненія давленія до возстановленія давленія равновѣсія. Вблизи этихъ точекъ въ температурномъ интервалѣ 6° — 10° съ значительною скоростью данному количеству льда можно придать большій или меньшій объемъ, не замѣчая существеннаго измѣненія давленія. Эта неизмѣняемость давленія возможна только тогда, когда теплота превращенія равна нулю или очень малой величинѣ.

Неправильность предположенія, что измѣненіе объема и теплота превращенія въ одной и той же точкѣ, при переходѣ изъ жидкаго состоянія въ газообразное, принимаютъ нулевое значеніе, доказана прямыми опытами.

22. Кривизна кривыхъ превращенія.

Между тѣмъ какъ для кривизны кривыхъ плавленія имѣетъ мѣсто общій, эмпирически-найденный законъ, что вторая производная, d^2T/dp^2, имѣетъ отрицательное значеніе, для кривыхъ превращенія встрѣчаются оба рода кривизны. У кривой превращенія углекислоты и азотнокислаго аммонія (2,4) d^2T/dp^2 — величина отрицательная, между тѣмъ какъ кривая превращенія ромбической сѣры въ моноклиническую, кривая превращенія азотнокислаго аммонія (3,4) и іодистаго метилена (1,4) и (2,4) имѣетъ величину d^2T/dp^2 положительную. Прямолинейный ходъ кривой встрѣчается у обѣихъ кривыхъ превращенія перхлорэтана.

Для кривой превращенія ромбической сѣры въ моноклиническую было опредѣлено измѣненіе объема на кривой превращенія и независимо отъ давленія и температуры получилось въ среднемъ 0,01395 ± 0,00004 ccm. на 1 gr. Если принять ту же самую неза-

висимость для теплоты превращенія, то можно интегрировать уравненіе:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R};$$

получается

$$p = \frac{R}{\Delta v} \, lg_{\text{nat.}} \frac{T}{T_0},$$

гдѣ T_0 означаетъ температуру превращенія при давленіи $p = 0$ и T — температуру превращенія при давленіи p. Изъ координатъ кривой превращенія получается постоянная $R/\Delta v$, равная въ среднемъ 8200 ± 80, откуда для $\Delta v = 0{,}01395$ слѣдуетъ теплота превращенія 2,678 gr. cal. съ среднимъ отклоненіемъ въ 1%. Если ввести постоянную $R/\Delta v$ въ предыдущее уравненіе и вычислить давленія превращенія и сравнить ихъ съ наблюденными, то согласіе ихъ не оставляетъ желать ничего лучшаго.

$t°$	p набл.	p вычисл.	Разность.
100	120(20)	121	+ 1
110	388(25)	380	— 8
120	638(21)	633	— 5
130	875(23)	877	+ 2
140	1106(23)	1117	+11
150	1348(19)	1351	+ 3

23. Линейная скорость кристаллизаціи.

То обстоятельство, что кристаллы полиэдричны, указываетъ, что скорость кристаллизаціи (въ дальнѣйшемъ изложеніи будетъ сокращено: с. к.) зависитъ отъ направленія, потому что, если бы она отъ него не зависѣла, кристаллы были бы ограничены поверхностью шара. Направленіе, къ которому относится с. к., совпадаетъ съ перпендикуляромъ къ плоскости, двигающейся при кристаллизаціи параллельно самой себѣ, и разстоянія плоскостей кристалловъ отъ центра тяжести кристалловъ находятся въ отношеніяхъ линейныхъ скоростей кристаллизаціи въ различныхъ направленіяхъ.

Пробовали опредѣлить еще другую с. к., лишенную характера векторовъ. Для этой цѣли вещество заключали въ дилатометръ, чтобы изъ измѣненія объема въ единицу времени вычислить количество кристаллизующагося вещества. Однако эта «пространственная» с. к. зависитъ отъ числа кристаллическихъ ядеръ, ихъ положенія относительно другъ друга и условій утока теплоты кристаллизаціи. Эти опредѣленія не даютъ опредѣленныхъ результатовъ.

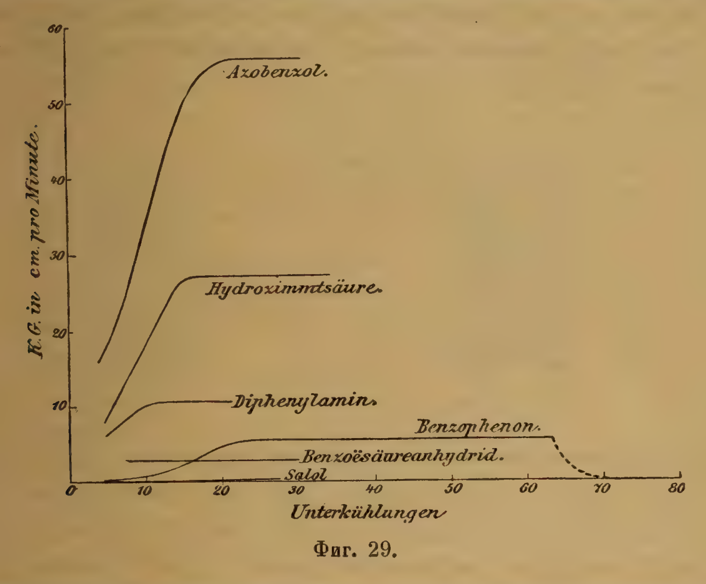
Сравнивая видъ кристалловъ одного и того же вещества, образующихся медленно или быстро, будетъ ли то изъ переохлажденнаго тѣла въ расплавленномъ состояніи вблизи температуры плавленія или при болѣе низкихъ переохлажденіяхъ, будетъ ли это изъ слабаго или сильно пересыщеннаго раствора, замѣчаютъ, что при болѣе медленномъ образованіи кристаллы богаче плоскостями. Отсюда слѣдуетъ, что с. к. различныхъ плоскостей зависитъ отъ различія условій образованія кристалловъ. Будь отношеніе различныхъ векторовъ скорости въ различныхъ условіяхъ то же самое, то всѣ плоскости должны были бы передвигаться параллельно другъ другу на равныя разстоянія, и внѣшній видъ кристалла не могъ бы зависѣть отъ условій его образованія. Но если различныя векторіальныя скорости суть различныя функціи отъ переохлажденія при кристаллизаціи изъ расплавленнаго состоянія кристалла или отъ пересыщенія при кристаллизаціи изъ раствора, то внѣшній видъ кристалла долженъ мѣняться въ зависимости отъ этихъ перемѣнныхъ; при чемъ плоскости тѣхъ векторовъ скорости, которые растутъ съ этими перемѣнными быстрѣе и препятствуютъ развитію другихъ плоскостей.

Описать ростъ кристалла изъ тѣла въ расплавленномъ состояніи при различныхъ температурахъ, значило бы опредѣлить зависимость всѣхъ его векторовъ скорости отъ температуры. Къ разрѣшенію этой задачи еще только приступили. Въ дѣйствительности до сихъ поръ для веществъ, допускающихъ значительное переохлажденіе, удалось измѣрить только наибольшій векторъ и только для одной температуры, именно температуры точки плавленія и еще установить его правильную зависимость отъ температуры.

Жерне произвелъ первыя измѣренія с. к. въ зависимости отъ (температуры) переохлажденія жидкости; для этой цѣли ему служила U-образная стеклянная трубка со скалою, на которой слѣдили за движеніемъ видимаго слоя между переохлажденною жидкостью и кристаллами. Кристаллизація вызывалась прививкой. Жерне измѣрилъ с. к. ромбической сѣры и желтаго фосфора. Въ обоихъ случаяхъ было найдено, что с. к. съ пониженіемъ температуры или съ переохлажденіемъ увеличивается. Причина такой зависимости скорости превращенія отъ температуры осталась невыясненной и послѣ того, какъ В. Моръ нашелъ, что с. к. фенола и уксусной кислоты не зависитъ отъ діаметра трубки (между 1—7 mm.), въ которой происходитъ кристаллизація, въ этомъ странномъ явленіи привыкли видѣть истинную зависимость с. к. отъ температуры. Но опыты Жерне и Мора распространяются только на незначительные

интервалы температуры, на 20° приблизительно ниже точки плавленія означенныхъ кристалловъ. Когда при изслѣдованіи автора и І. Фридлендера эти промежутки температуры были увеличены, то получились новые результаты, на основаніи которыхъ возможно было приступить къ правильному разъясненію зависимости с. к. отъ температуры.

«Фиг. 29» даетъ зависимость с. к. въ mm. въ одну минуту отъ температуры ванны, при которой происходитъ кристаллизація въ переохлажденной жидкости. С. к. съ переохлажденіемъ растетъ, какъ уже раньше нашелъ Жерне, но только до переохлажденія около 20°—30°; при болѣе сильномъ переохлажденіи отъ 20°

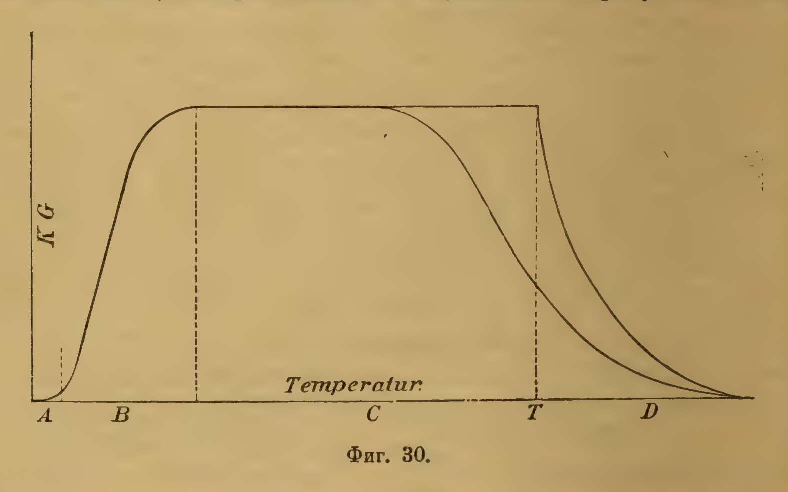


Фиг. 29.

къ низшимъ температурамъ она не зависитъ отъ температуры жидкости. Бензофенонъ, такъ какъ способность самопроизвольной кристаллизаціи его изъ расплавленнаго состоянія особенно незначительна, можно было изслѣдовать при переохлажденіяхъ до 100° ниже точки его плавленія, при чемъ оказалось, что с. к. при очень сильныхъ переохлажденіяхъ падаетъ и въ ваннѣ изъ смѣси углекислоты и эфира обладаетъ незамѣтно малымъ значеніемъ. Если трубку діаметра 1 mm., наполненную жидкимъ бензофенономъ отъ температуры 0°, при которой кристаллизація идетъ съ постояннымъ максимальнымъ значеніемъ 55 mm. въ одну минуту, погрузить въ ванну изъ смѣси алкоголя и углекислоты, то кристаллизація скоро прекращается; при нагрѣваніи около—35° движеніе границы между

жидкостью и кристаллами становится замѣтнымъ и потомъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, снова поднимается до своего постояннаго максимальнаго значенія. (Такая зависимость отъ температуры, какъ показали изслѣдованія множества другихъ веществъ, является типичной для всѣхъ веществъ, с. к. которыхъ больше 3 mm. въ минуту). На діаграммѣ, «фиг. 30», находится зависимость с. к. отъ температуры ванны для такихъ веществъ.

Въ области температуры *A*, 1°—5° ниже точки плавленія, послѣ прививки образуются большіе пластинчатые кристаллы, оси которыхъ направлены очень различно къ оси трубокъ, вслѣдствіе чего получается мало соотвѣтствующее значеніе с. к., быстро убывающей съ приближеніемъ къ точкѣ плавленія. Тепловые потоки или такіе, которые бываютъ обусловлены присутствіемъ по-

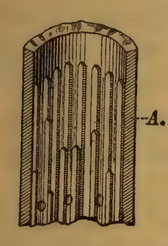


Фиг. 30.

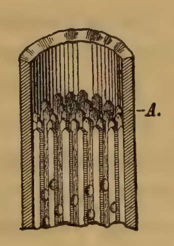
стороннихъ веществъ въ жидкости, имѣютъ здѣсь огромное вліяніе на с. к., равно какъ и на форму кристалловъ. Потоки, обусловленные измѣненіемъ концентраціи, здѣсь ускоряютъ собою кристаллизацію. Въ трубкѣ шириною 3 mm. діаметра кристаллизація бензофенона при 1° ниже точки плавленія идетъ снизу вверхъ около 10 cm. въ 24 часа, тогда какъ въ трубкѣ 0,5 mm. діаметра, гдѣ потоки отъ измѣненія концентраціи не могутъ такъ хорошо образовываться, для кристаллизаціи необходимо 3 × 24 часа. Приэтомъ, наконецъ, въ верхней части трубки собираются посторонніе вещества, гдѣ, благодаря пониженію точки плавленія, кристаллизація въ концѣ концовъ останавливается. Такія явленія въ области *A* не позволяютъ произвести дѣйствительныхъ измѣреній.

Въ области *B* въ промежуткѣ отъ 5°—30° ниже температуры

плавленія вещества образуется множество направленныхъ параллельно оси трубки столбиковъ, растущихъ преимущественно на своихъ концахъ въ длинныя нити. Въ началѣ этой области *B* нити лежатъ исключительно на конечныхъ частяхъ жидкаго цилиндра, откуда теплота кристаллизаціи уносится быстрѣе, нежели изъ центральныхъ частей. При большой скорости кристаллизаціи иногда здѣсь растутъ одна или нѣсколько нитей спирально по стѣнкамъ трубки. Распредѣленіе нитей въ трубкѣ дано для средней части области *B* на фиг. «31» и для начала области *C* на фиг. «32». Въ то время, какъ въ области *B* нити растутъ вообще по стѣнкамъ трубки, съ пониженіемъ температуры ванны въ области *C* внутренность трубки тоже наполняется нитями, между которыми въ нѣкоторомъ отдаленіи отъ видимаго пограничнаго слоя кристаллизаціи *A* образуются пустоты, благодаря сжатію при кристаллизаціи. Въ области температуры, въ которой лежитъ падающая часть кри-



Фиг. 31.



Фиг. 32.

вой скорости кристаллизаціи, какъ это видно непосредственно, между кристаллами не находится никакой жидкости, но все количество жидкости кристаллизуется въ видимой границѣ кристаллизаціи.

Измѣненіе распредѣленія кристалловъ на границѣ кристаллизаціи и измѣненіе линейной скорости кристаллизаціи съ переохлажденіемъ приводятъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1) Что кристаллизація въ области *B*, благодаря освобождающейся при кристаллизаціи теплотѣ, будетъ задерживаться нагрѣваніемъ слоя жидкости, лежащаго передъ двигающейся границей кристалловъ, до температуры точки плавленія. По мѣрѣ возрастанія переохлажденія кристаллизація потомъ идетъ со скоростью, увеличивающеюся съ возрастаніемъ переохлажденія до тѣхъ поръ, пока скорость охлажденія жидкаго слоя не сдѣлается настолько велика, что можетъ развиться кристаллизація со свойственною ей максимальною скоростью.

2) Въ области C скорость кристаллизаціи получаетъ независимое значеніе отъ температуры ванны, такъ какъ на границѣ кристаллизаціи въ этой области господствуетъ неизмѣнная температура, температура точки плавленія. Для установленія этой температуры служитъ теплота кристаллизаціи, какъ показываетъ непосредственное наблюденіе видимой границы кристаллизаціи — между концами нитей остается жидкость, и вычисленіе также указываетъ на достаточное количество существующей теплоты.

Если обозначить черезъ t_0—температуру точки плавленія, c''_m—среднюю удѣльную теплоту кристалла, r_0—теплоту плавленія въ точкѣ плавленія, то получаютъ температуру t, отъ которой температура можетъ еще подняться какъ разъ до температуры точки плавленія, если жидкость кристаллизуется вполнѣ безъ потери теплоты:

$$t = t_0 - \frac{r_0}{c''_m}$$

Если бы кристаллизація шла такимъ образомъ, что изъ границъ кристаллизаціи теплота не терялась и не накоплялась въ нихъ, то она должна была бы уменьшаться быстро при температурѣ t съ своего постояннаго максимальнаго значенія, какъ указано на фиг. «30». Но въ дѣйствительности замѣчены двоякія отклоненія, такъ какъ данное условіе не выполняется.

При большой скорости кристаллизаціи, больше 100 mm. въ минуту, и при переохлажденіи ниже t, если трубка не очень узка, отдаленные отъ границы кристаллизаціи слои могутъ нагрѣваться, и вслѣдствіе этого никакой постоянной скорости не получается, и скорость кристаллизаціи растетъ со временемъ до своего постояннаго максимальнаго значенія, несмотря на то, что температура жидкости находится ниже температуры t.

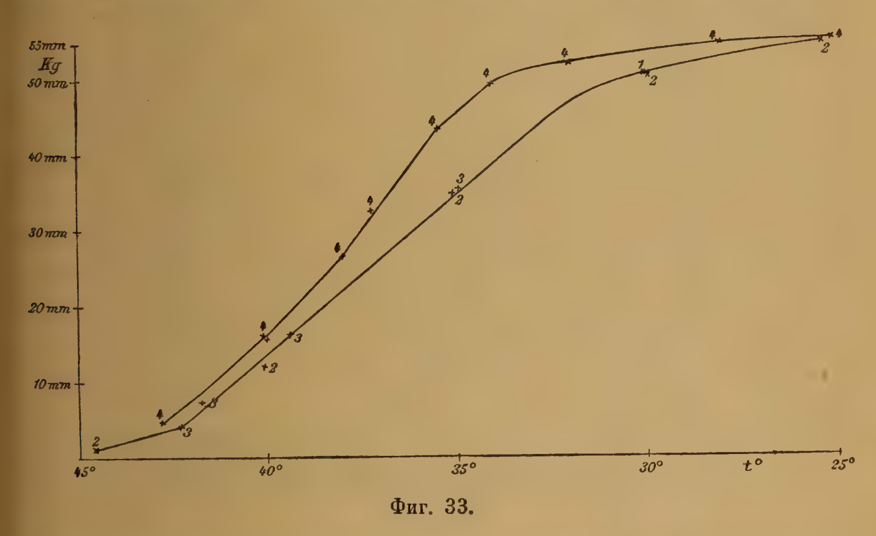
При средней и незначительной скорости кристаллизаціи, ниже 100 mm. въ минуту, количество теряющейся черезъ теплопроводность и лучеиспусканіе теплоты настолько велико, что возможно установленіе стаціонарной скорости кристаллизаціи, и паденіе скорости кристаллизаціи наступаетъ при температурѣ, которая лежитъ выше температуры t.

Изъ этого понятія о зависимости скорости кристаллизаціи отъ температуры выводятся нѣкоторыя слѣдствія, которыя потомъ были подтверждены опытомъ.

Если въ области B скорость кристаллизаціи, которая здѣсь пропорціональна повышенію температуры, будетъ задерживаться недостаточнымъ утокомъ теплоты, то результатъ Мора, что скорость

кристаллизаціи не зависитъ отъ діаметра трубки, можетъ имѣть лишь условную правильность. Если значительно уменьшить діаметръ трубки, то этимъ должно быть вызвано въ области *B* возрастаніе, въ области *C* уменьшеніе скорости кристаллизаціи, что опытъ и подтверждаетъ. Скорость кристаллизаціи въ области *B* можетъ быть еще болѣе увеличена, если значительно улучшить теплопроводность вещества, въ соприкосновеніи съ которымъ находится кристаллизующееся вещество.

Обозначенныя 1, 2 и 3 точки фиг. «33», на которой представлена скорость кристаллизаціи въ зависимости отъ температуры ванны, даютъ скорости кристаллизаціи въ трубкахъ внутренняго діаметра 6,1 и 0,18 mm. Различія скорости кристаллиза-

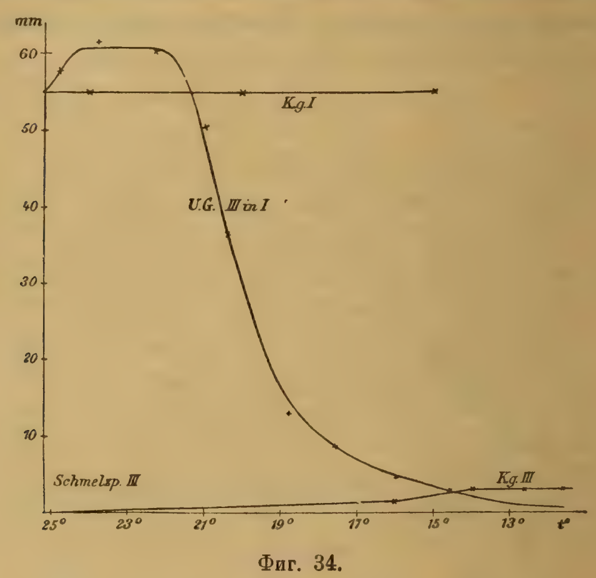


Фиг. 33.

ціи въ трубкахъ 6 и 1 mm. діаметра не замѣтно, но въ самой узкой трубкѣ скорость кристаллизаціи видимо увеличивается. Скорость кристаллизаціи въ кольцеобразномъ пространствѣ между мѣднымъ цилиндромъ и стеклянной трубкой 0,1 mm. ширины даетъ точка 4. Между 32° и 37°, благодаря хорошей теплопроводности мѣди, замѣтно сильное увеличеніе скорости кристаллизаціи. То же самое получается и для другихъ веществъ. Вслѣдствіе этого можно утверждать, что измѣренная въ области *A* и *B* скорость кристаллизаціи имѣетъ не такое простое значеніе; она равна максимальной постоянной скорости кристаллизаціи minus задерживающее вліяніе теплоты кристаллизаціи, которая зависитъ отъ условій внѣшней теплопроводности. Если бы можно было какъ угодно увеличить

теплопроводность, то въ очень тонкихъ столбикахъ кристаллизація происходила бы со свойственною для даннаго вещества максимальною постоянною скоростью даже при температурѣ точки плавленія. Дѣйствительно найденныя въ области *A* и *B* скорости кристаллизаціи для установленія истинной зависимости скорости кристаллизаціи отъ температуры вообще не имѣютъ никакого значенія.

2) Изъ такого понятія о зависимости скорости кристаллизаціи отъ температуры слѣдуетъ далѣе, что при одинаковыхъ скоростяхъ кристаллизаціи и приблизительно одинаковыхъ условіяхъ внѣшней теплопроводности интервалъ областей *A* и *B* съ уменьшеніемъ теплоты плавленія долженъ уменьшаться. Для проведенія этого сравне-



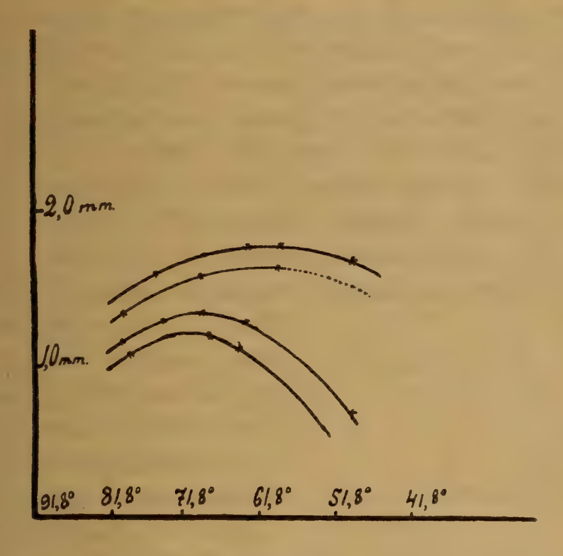
Фиг. 34.

нія служитъ скорость кристаллизаціи бензофенона съ точкою плавленія 48,5° и скорость превращенія бензофенона III съ точкою плавленія 25,2° въ бензофенонъ I, которая можетъ быть измѣрена въ *U*—образной трубкѣ.

На фиг. «34» видна зависимость скорости кристаллизаціи бензофенона I и III и скорости превращенія III въ I отъ температуры ванны. Теплота плавленія бензофенона I равняется 23,4 gr. cal., теплота превращенія III въ I — 3,2 gr. cal., такимъ образомъ теплота плавленія III 20,2 gr. cal. Области *A* и *B* обѣ вмѣстѣ занимаютъ при скорости кристаллизаціи бензофенона I интервалъ въ 20°, между тѣмъ какъ онѣ обѣ при скорости превращенія III въ I занимаютъ интервалъ немного больше 1°. Область постоянной

максимальной скорости кристаллизаціи бензофенона I простирается на 45°, между тѣмъ какъ область постоянной максимальной скорости превращенія, соотвѣтственно малому значенію теплоты превращенія распространяется только на 3°.

3) Изъ этого взгляда слѣдуетъ и зависимость малой скорости кристаллизаціи отъ температуры ванны. Со скоростью кристаллизаціи въ *U*— образной трубкѣ количество освобождающейся въ единицу времени теплоты убываетъ, вслѣдствіе чего интервалъ температуръ «*C*» съуживается, такъ что на кривой, представляющей зависимость скорости кристаллизаціи отъ температуры ванны, линія постоянной скорости кристаллизаціи переходитъ въ одну точку и



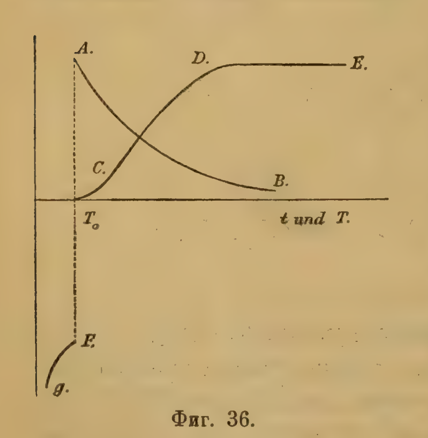
Фиг. 35.

наступаетъ максимумъ скорости кристаллизаціи. Температура этого максимума съ уменьшеніемъ діаметра трубки должна приближаться къ точкѣ плавленія, такъ какъ съ улучшеніемъ утока теплоты кристаллизаціи температура, при которой кристаллизуется все на границѣ кристаллизаціи, повысится.

Фиг. 35 даетъ скорости кристаллизаціи салипирина съ точкою плавленія 91,8° въ стеклянныхъ трубкахъ различныхъ діаметровъ въ mm., которые отмѣчены на кривой по опредѣленіямъ В. А. Бородовскаго. Максимумы кривыхъ съ уменьшеніемъ температуры, дѣйствительно, передвигаются къ высшимъ температурамъ отъ 60° до 72°; ординаты максимумовъ—скорости кристаллизаціи съ уменьшеніемъ

діаметра трубки также уменьшаются, какъ если бы температура на пограничномъ слоѣ не совсѣмъ достигала температуры плавленія, но съ уменьшеніемъ діаметра трубки отъ нея удалялась.

На падающей части кривой скорости кристаллизаціи, т. е. въ области температуры *D*, температура на пограничномъ слоѣ не совпадаетъ съ температурой ванны, но превышаетъ послѣднюю тѣмъ больше, чѣмъ больше величина скорости кристаллизаціи. Только при очень маленькой скорости кристаллизаціи 0,001 mm. въ минуту скорости кристаллизаціи въ трубкахъ діаметра 0,03 и 0,01 mm. оказались приблизительно равными другъ другу. Если заставить кристаллизацію идти на серебряной пластинкѣ, на которой нацарапаны линіи, послѣ того какъ вещество черезъ прижиманіе покровнымъ стекломъ приведено въ возможно тонкій слой, замѣчаютъ, что, если кристаллизація идетъ со скоростью 0,001 mm. въ минуту въ продолженіе часа, то границы кристаллизаціи во впадинахъ нацарапанныхъ линій и вблизи ихъ идутъ нѣсколько впередъ, чѣмъ въ болѣе тонкихъ слояхъ. Такимъ образомъ, теплота кристаллизаціи становится замѣтно ускоряющей скорость кристаллизаціи даже и при такой малой величинѣ ея. Вслѣдствіе этого также и истинная точная зависимость скорости кристаллизаціи отъ температуры не установима, только одна величина этой функціи доступна измѣренію, именно величина постоянной максимальной скорости кристаллизаціи, относящейся къ температурѣ точки плавленія.

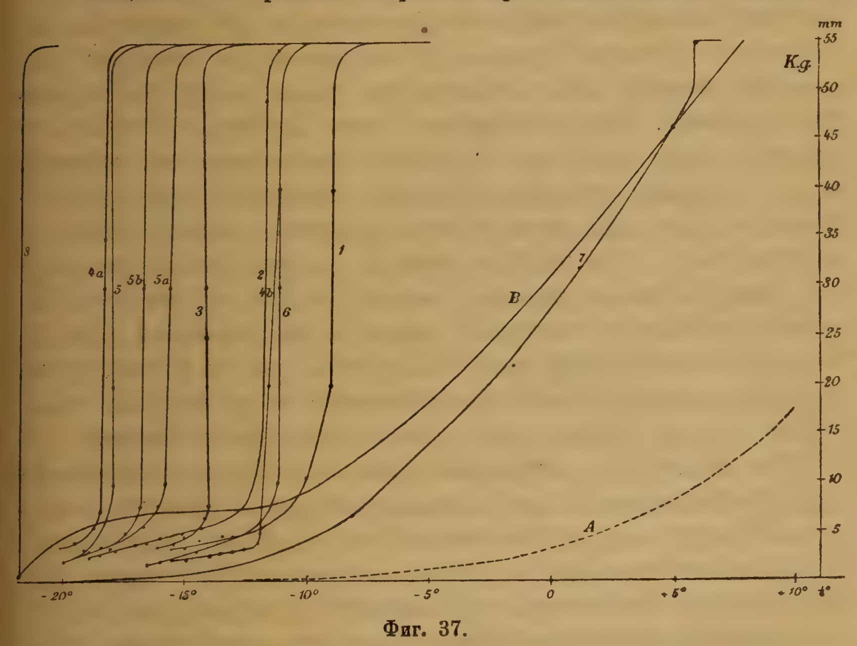


Фиг. 36.

Если отъ зависимости скорости кристаллизаціи отъ температуры ванны, которую даетъ кривая *CDE*, фиг. 36, перейти къ истинной зависимости отъ температуры, т. е. къ температурѣ, господствующей на границѣ кристаллизаціи, то прямая *DE* сокращается до точки *A* и скорость кристаллизаціи, свободная отъ вліянія теплоты кристаллизаціи, какъ и всѣ другія скорости превращенія, съ паденіемъ температуры уменьшается, а именно эта кривая *AB* должна идти болѣе плоско чѣмъ падающая отъ *E* кривая, представляющая скорость кристаллизаціи въ зависимости отъ температуры ванны. Въ точкѣ плавленія скорость плавленія равна, но прямо противоположна скорости кристаллизаціи. Эта скорость плавленія съ повышеніемъ температуры была бы такою, какъ по-

казываетъ кривая GF. Извѣстно, что до сихъ поръ при обыкновенномъ давленіи ни въ какомъ случаѣ не удалось кристаллы перегрѣть. Изъ даннаго къ діаграммѣ (фиг. 36) объясненія выходитъ, что для перегрѣванія кристалла теплоту слѣдуетъ сообщить такъ быстро, чтобы превысить скорость его плавленія при данной температурѣ. Теперь видно, что такой быстрый притокъ тепла, даже если въ качествѣ переносителя теплоты будетъ употреблено вещество самой лучшей теплопроводности, возможенъ только при очень малой максимальной скорости кристаллизаціи. Громадное большинство кристаллическихъ веществъ перегрѣвать нельзя.

У веществъ съ среднею скоростью кристаллизаціи на падающей



Фиг. 37.

части кривой скорости кристаллизаціи, въ области D, можно осуществить стаціонарную скорость кристаллизаціи только при быстромъ утокѣ теплоты, и у веществъ съ большею и самою наибольшею скоростью кристаллизаціи въ области D возможно осуществить только очень малую постоянную или максимальную скорость кристаллизаціи, такъ какъ здѣсь скорость кристаллизаціи при извѣстной температурѣ и при данномъ утокѣ теплоты ускоряется, переходя въ теченіе нѣсколькихъ секундъ въ максимальную скорость кристаллизаціи. Разсмотрѣнныя отношенія поясняются слѣдующимъ примѣромъ. Въ стеклянныхъ трубкахъ указанныхъ діаметровъ при медленно повышающейся температурѣ ванны изъ смѣси углекислоты

и алкоголя кристаллизація шла со скоростями, представленными на фиг. 37 въ зависимости отъ температуры ванны.

Трубка.	Діаметръ.	Толщина стѣнокъ.
1	0,7 mm.	0,06 mm.
2	0,6 »	0,08 »
3	0,6 »	0,70 »
4	1,0 »	1,50 »
5	0,9 »	1,10 »
6	0,5 »	1,10 »
7	0,3 »	1,00 »

Если слѣдить за скоростью кристаллизаціи при повышеніи температуры въ такихъ трубкахъ, то замѣчается, что измѣненіе температуры вначалѣ имѣетъ сравнительно малое вліяніе на скорость кристаллизаціи. Если температуру ванны держать постоянной, то кристаллизація идетъ со скоростью, независящею отъ времени, т. е. со статіонарной скоростью. Потомъ доходятъ до нѣкоторой температуры, при которой наступаетъ внезапное повышеніе скорости кристаллизаціи. При этой температурѣ граница кристалловъ гладкая, даже блестящая, менискъ выпуклый въ сторону жидкости. Въ моментъ внезапнаго увеличенія скорости кристаллизаціи онъ будетъ зубчатымъ. Сперва жидкость кристаллизовалась вполнѣ, въ моментъ возрастанія скорости кристаллизаціи часть жидкости таковой и остается вначалѣ между кристаллическими столбиками.

При температурѣ внезапнаго повышенія скорости кристаллизаціи, освобождающееся при кристаллизаціи въ пограничномъ слоѣ существующей жидкости количество теплоты будетъ удаляться при данной теплопроводности и установившейся разности температуръ. Но выше этой температуры при данныхъ условіяхъ утока теплоты во время кристаллизаціи выдѣляется слишкомъ много теплоты, чтобы движеніе кристаллизаціонной границы могло оставаться постояннымъ. Начинается быстрое возрастаніе значенія постоянной максимальной скорости кристаллизаціи на величину, соотвѣтствующую повышенію температуры до температуры плавленія въ пограничномъ слоѣ.

Если теперь измѣнить просвѣтъ стеклянной трубки, то также измѣнится и количество теплоты, освобождающейся при кристаллизаціи жидкаго цилиндра одинаковой высоты. Чѣмъ шире трубка, тѣмъ ниже та температура, при которой начинается ускореніе движенія. Въ трубкѣ 6 mm. внутренняго діаметра увеличеніе скорости наступаетъ при—40° и при едва замѣтной скорости кристаллизаціи,

чтобы съ уменьшеніемъ діаметра трубки передвинуться къ высшему значенію скорости кристаллизаціи и высшимъ температурамъ.

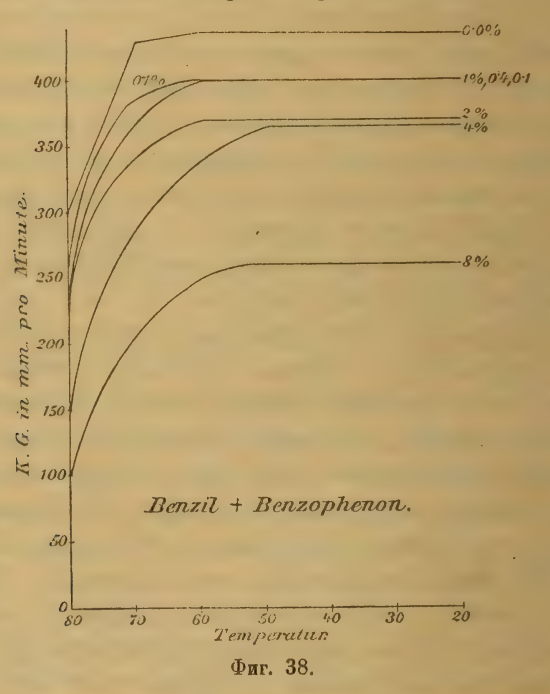
Кривая *B*, фиг. 37, соединяетъ всѣ точки внезапнаго повышенія скорости кристаллизаціи въ трубкахъ различныхъ діаметровъ. Для стеклянной трубки въ ваннѣ изъ смѣси алкоголя и углекислоты кривая *B* даетъ предѣлъ постоянной скорости кристаллизаціи. Кривая *B* при лучше проводящей трубкѣ и лучше проводящемъ матеріалѣ ванны передвинулась бы къ высшимъ значеніямъ скорости кристаллизаціи. Выше кривой *B* при означенныхъ условіяхъ невозможна никакая постоянная скорость кристаллизаціи. Скорость кристаллизаціи при моментальномъ полномъ утокѣ теплоты означаетъ кривая *A*; она также представляетъ истинную зависимость скорости кристаллизаціи отъ температуры ванны въ случаѣ равенства между температурой ванны и температурой на границѣ кристаллизаціи.

Если скорость кристаллизаціи приближется до величины кривой *B*, малѣйшія измѣненія условій утока теплоты очень сильно вліяютъ на скорость кристаллизаціи. Кривыя 4*a* и 4*b* относятся къ одной и той же трубкѣ, въ которой граница кристаллизаціи одинъ разъ движется вверхъ, другой разъ внизъ.

При одной и той же температурѣ ванны существуютъ различныя скорости кристаллизаціи и именно онѣ больше при движеніи, направленномъ внизъ, чѣмъ при движеніи вверхъ, такъ какъ условія повышенія температуры на границѣ кристаллизаціи при движеніи, направленномъ внизъ, въ виду отсутствія потоковъ, благопріятнѣе, чѣмъ при движеніи, направленномъ вверхъ. Наблюдался также случай, что кристаллизація при движеніи, направленномъ внизъ, въ загибѣ *U*—образной трубки шла со значительно увеличенной скоростью, и потомъ послѣ перехода въ движеніе, направленное вверхъ, получала опять незначительную постоянную скорость. Это вліяніе направленія отсутствуетъ въ области постоянной скорости.

Постоянная максимальная скорость кристаллизаціи для каждаго вещества есть характерная постоянная, опредѣленіе которой нужно для того, чтобы найти ея зависимость отъ другихъ свойствъ кристалловъ. Она въ высшей степени зависитъ отъ природы вещества. Скорость кристаллизаціи полиморфныхъ кристаллическихъ формъ бываетъ часто очень различна, а именно скорость кристаллизаціи устойчивой кристаллической формы съ высшею точкою плавленія иногда больше, но бываетъ также и меньше, чѣмъ скорость кристаллизаціи менѣе устойчивой формы. Примѣры находятся въ слѣдующей таблицѣ.

При измѣреніи постоянной максимальной скорости кристаллизаціи прежде всего нужно замѣтить, что скорость кристаллизаціи въ высшей степени зависитъ отъ незначительныхъ примѣсей. Это вліяніе иллюстрируетъ діаграмма А. Д. Богоявленскаго, фиг. 38, которая даетъ вліяніе примѣсей бензофенона на величину скорости кристаллизаціи бензила, который былъ пять разъ перекристаллизованъ, пока его скорость кристаллизаціи не стала постоянной; количества примѣсей бензофенона отмѣчены на кривой скорости кристаллизаціи. Слѣдуетъ замѣтить, что 0,1°/$_0$, 0,4°/$_0$, и 1,0°/$_0$ примѣсей одинаково понижаютъ скорость кристаллизаціи.



Фиг. 38.

Въ слѣдующей таблицѣ сопоставлены опредѣленныя до сихъ поръ максимальныя величины скорости кристаллизаціи, точки плавленія изслѣдованныхъ кристалловъ и ихъ кристаллографическая форма (по Groths, Zeitschrift für Krystallographie). Большинство веществъ кристаллизовалось до тѣхъ поръ, пока скорость кристаллизаціи почти или совсѣмъ не стала постоянной. Подробности можно найти въ оригинальныхъ работахъ, изъ которыхъ работа Ендриховскаго не была публикована. Вещества съ малою скоростью кристаллизаціи, у которыхъ постоянной максимальной скорости кристаллизаціи не наблюдалось, въ таблицѣ не помѣщены.

Максимальныя постоянныя скорости кристаллизаціи.

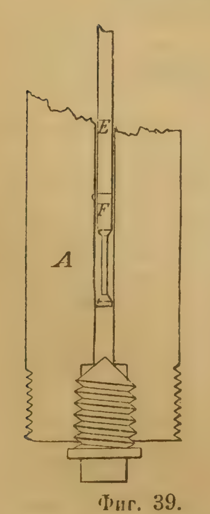
Названіе веществъ.	Точка плавленія.	Температура ванны и с. к. въ mm. въ 1'.	Кристаллографическая форма.	Наблюдатели.
		85° 70°		
Ацетанилидъ .	111,8	142,0±2, 146,0±2	рмбч.	Богоявленскій.
		140° 130° 120° 115°		
α-ацетнафталидъ	160,0	15,0±0,1, 16,0±0,1 16,0±0,1, 16,0±0,1		Ендриховскій.
		114°		
β-ацетнафталидъ	132,2	23,4∓0,1		Тоже.
Ацетилдифенил-		70° 60° 50° 40°		
аминъ . . .	102,6	25,2±01, 25,2±0,1, 25,2±0,1, 25,2±0,1	рмбч.	Тоже.
		10° 0°		
Апіолъ I . . .	30,0	7,09±0,08, 7,13±0,07		Тамманъ.
		10° 0° —10°		
Апіолъ II . . .	27,5	14,5±02, 14,4±0,2 14,4±0,2		Тоже.
		40°		
Азобензолъ . .	67,1	600±50	мнкл.	Фридлендеръ.
		90°		
Бензамидъ. . .	127,3	480±5		Богоявленскій.
		60° 40° 20°		
Бензилъ . . .	94,8	433±2, 433±2 433±2		Тоже.
		120° 110°		
o-Бензилкарб. к.	141,2	3,22±0,02, 3,19—0,02		ЕндриховскійиТ.
		28,5° 15°		
Бензойный алд.	41,2	30,0±0,3 30,1±05		Фридлендеръ.
		80° 75°		
Бензоинъ . . .	136	21,4±0,8, 21,8±0,3	мнкл.	Богоявленскій.
		25° 0° —20°		
Бензофенонъ I .	48	55,5±0,3, 55,0±0,5 55,5±0,5	ромб.	Фридлендеръ и Тамманъ.
		5°— —3°		
Бензофенонъ II.	25,0	2,40±0,1	монкл.	Тамманъ.
m-Бромнитро-		33° 28° 20°		
бензолъ . . .	53,0	698±11, 680±10, 669±10	рмбч.	Ендриховскій.
Бромпараацето-		96° 90° 80°		
луолъ. . .	118,2	116,7±0,9, 116,9±0,2 116,9±0,9		Тоже.
		70° 60° 50°		
Бутилфенолъ. .	98,1	1117±26, 1109±33, 1085±45		Тоже.
		30° 20°		
Куменолъ . . .	71,5	120,6±1,2, 119,2±1,6		Тоже.
m-Динитробен-				
золъ	90	С. к. больше 1100, при 80°—1090	рмбч.	Богоявленскій.
m-Динитробенз.		120°		
кислота . . .	140	31	мнкл.	Тоже.
2,4 Динитрофе-		40° 35°		
нолъ . . .	113,5	84,1±1,0, 84,1±1,0		Ендриховскій.
Динитротолуолъ.	70	При 40° с. к. очень велика	мнкл.	Богоявленскій.
		36° 33°		

Максимальныя постоянныя скорости кристаллизаціи.

Названія веществъ.	Точка плавленія.	Температура ванны и с. к. въ mm. въ 1′.	Кристаллографическая форма.	Наблюдатели.
Дифениламинъ .	52,6	112,5±1 112,5±1	мнкл.	Фридлендеръ.
		60° 50°		
Эритритъ . . .	118	26,5 26,6		Богоявленскій.
		0° —17°		
Гваяколъ . . .	28,4	5,6±0,3, 5,6±0,1	гексаг.	Тамманъ.
		25°—15°		
Гидрокорич. к. .	48,2	300±20	мнкл.	Фридлендеръ.
Кумаринъ . . .	67,1	С. к. больше 70, при 35°—68,7	рмбч.	Богоявленскій
		130° 125°		
Маннитъ . . .	165	51,3±0,5 51,3±0,5	рмбч.	Тоже.
		85° 80°		
Пикрин. кис. .	122,0	858±24, 858±24		Тоже.
		20° 10°		
Салолъ I . . .	42	3,46±0,15, 3,48±0,06	рмб.	Тамманъ.
		20° 10°		
Салолъ II . . .	38,8	1,0, 1,0		Тоже.
		90° 80° 70° 60°		
Сульфоналъ . .	125,3	403,5, 403,5 403,5 402,7±0,5		Богоявленскій
		140° 130° 120°		
Сантонинъ. . .	166,0	36,2, 36,3, 36,3	рмб.	Тоже.
		30° 20° 10° 0°		
Толилфенолкетонъ	55,5	22,2±0,1, 22,7±0,2 23,0±0,1, 23,0±0,1	мнкл.	Ендриховскій

24. Скорость истеченія кристаллическихъ веществъ.

(Annalen der Physik, 8, p. 198).



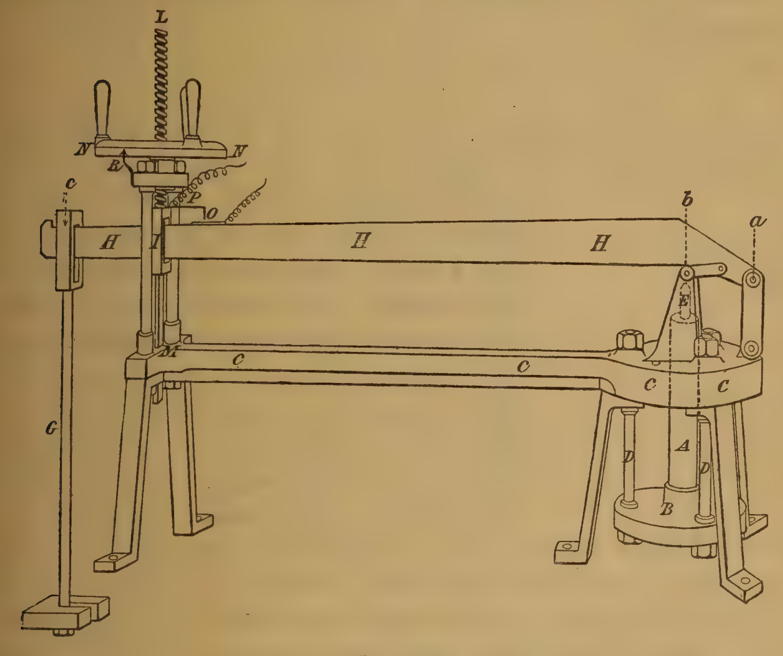
Фиг. 39.

У нѣкоторыхъ кристаллическихъ веществъ, напр. у льда, фосфора и пр., можно достигнуть постоянной скорости истеченія, если вещество помѣстить въ стальной цилиндръ подъ цилиндрикъ *F* фиг. 39, передающій посредствомъ другого стержня *E* опредѣленное постоянное давленіе.

Тогда вещество вытекаетъ черезъ кольцеобразное пространство между нижнею расширенною частью нажимающаго цилиндрика и стѣнками цилиндра въ формѣ тонкостѣнной трубки которая, какъ только доходитъ до верхняго утолщеннаго конца цилиндрика, разламывается. Та

кимъ образомъ слои подъ основаніемъ цилиндрика истекаютъ при опредѣленномъ давленіи, и вытекшее вещество не вызываетъ никакого противоположнаго давленія на вытекающее. Для установленія давленія и для измѣренія опусканія давящаго цилиндрика, изъ каковыхъ данныхъ можно было опредѣлить количество вытекшаго вещества, служилъ аппаратъ, показанный на фиг. 40.

Посредствомъ рычага *H* на стержень *E* можно было производить опредѣленное постоянное давленіе, въ то время когда вещество находилось въ стальномъ цилиндрѣ, окруженномъ ванною. Повора-



Фиг. 40.

чивая гайку *N* къ рычагу, можно было привести платиновую проволоку въ соприкосновеніе съ рычагомъ, чѣмъ замыкался токъ и давался сигналъ. Опусканіе конца рычага въ минуту можно было точно опредѣлить и изъ этихъ данныхъ вычислялось опусканіе давящаго цилиндрика, или количество вытекшаго вещества.

Какъ извѣстно, I. H. Poynting и W. Ostwald считали возможнымъ, доказанную благодаря прекраснымъ опытамъ Треска, пластичность кристаллическихъ веществъ, какъ свинца и льда, объяснить предположеніемъ существованія второй кривой плавленія, которая даетъ зависимость температуры плавленія отъ давленія,

если вещество будетъ сдавлено такъ, что могущая образоваться жидкость свободно вытекаетъ.

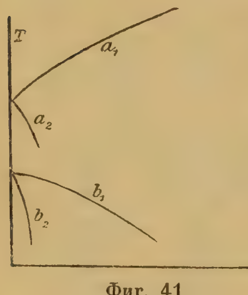
Poynting опредѣлилъ даже координаты этой второй кривой плавленія a_2 и b_2, которыя видны на діаграммѣ, фиг. 41, вмѣстѣ съ извѣстными кривыми плавленія a_1 и b_2, напр. для желтаго фосфора и льда, и пришелъ къ тому результату, что если

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v' - v''}{R} T$$

даетъ направленіе касательной въ нѣкоторой точкѣ извѣстной кривой плавленія, то координаты второй кривой будутъ опредѣлятся уравненіемъ:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v''}{R} T.$$

Такъ какъ объемъ самого льда почти въ 10 разъ превосходитъ измѣненіе объема при плавленіи, то при одинаковыхъ температурахъ давленія второй кривой плавленія должны были бы быть въ 10 приблизительно разъ меньше, чѣмъ давленія извѣстной кривой плавленія. Это воззрѣніе можно подвергнуть критикѣ при опредѣленіи скорости истеченія льда въ зависимости отъ давленія. Если при постоянной температурѣ повысить давленіе выше соотвѣтственнаго давленія кривой b_2, то въ томъ случаѣ, если бы здѣсь, дѣйствительно, происходило плавленіе, скорость истеченія должна была бы скачкообразно увеличиться. Опытъ показываетъ, что такого внезапнаго увеличенія скорости истеченія не встрѣчается даже и тогда, когда для оттёка могущаго образоваться сплава существуютъ самыя благопріятныя условія. Внезапное возрастаніе скорости истеченія наступаетъ въ томъ случаѣ, если будетъ перейдено давленіе извѣстной кривой плавленія льда b_1, тогда конецъ рычага съ большою скоростью падаетъ на свою подставку въ рамѣ J. Фиг. 40.



Фиг. 41.

Съ фосфоромъ и нафталиномъ давящій цилиндрикъ начиналъ опускаться только послѣ того, какъ давленіе кривой плавленія a_2 очень значительно было перейдено, и можно было прослѣдить скорость истеченія кристаллическихъ веществъ при высшихъ давленіяхъ, безъ паденія рычага, какъ это было у льда.

Такимъ образомъ получается, что предполагаемыя Poynting'омъ и Ostwald'омъ 2-ыя кривыя плавленія не существуютъ. При раз-

борѣ ихъ выводовъ относительно вторыхъ кривыхъ плавленія оказалось, что эти выводы содержатъ petitio principii.

Посему пластичность кристаллическихъ веществъ не слѣдуетъ основывать на ихъ парціальномъ плавленіи до тѣхъ поръ, пока дѣйствующія силы не перешли кривой плавленія вещества; но пластичность, т. е. обратное внутреннее треніе, есть свойство не только аморфныхъ твердыхъ тѣлъ, но также и кристалловъ, которая быстро увеличивается съ повышеніемъ температуры и давленія.

Какимъ образомъ измѣняется скорость истеченія льда съ давленіемъ и температурой, видно изъ слѣдующей таблицы. Истеченіе льда происходило чрезъ кольцеобразное отверстіе 0,0141 с. cm. Чтобы изъ табличныхъ опусканій конца рычага на дѣленіяхъ скалы периферіи гайки получить вытекшее количество льда въ с.cm въ одну минуту, числа таблицы должно умножить на 0,0902.

p_{kg}	$t^{\circ}=-5{,}7^{\circ}$	$t^{\circ}=-10{,}7^{\circ}$	$t^{\circ}=-15{,}7^{\circ}$	$t^{\circ}=-21{,}7^{\circ}$
100	0,9	0,03	—	—
200	4,1	0,3	—	—
300	11,8	2,0	0,1	—
400	22,5	4,1	0,3	0,15
500	49,5	8,3	1,5	0,3
600	95,0	19,0	5,1	0,5
700	—	34	12,6	2,5
800	—	60	22,0	7,0
900	—	101	—	13,5
1000	—	170	—	20,5
1100	—	—	—	30
1200	—	—	—	53
1300	—	—	—	65

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Обзоръ новѣйшихъ изслѣдованій по термодинамикѣ лучистой энергіи.

В. А. Михельсона.

Мм. Гг.

Всѣ вы, конечно, знаете, что принципъ Карно-Клаузіуса, т. е. такъ называемый второй законъ термодинамики является однимъ изъ самыхъ общихъ и самыхъ плодотворныхъ законовъ современной физики. Но онъ же является однимъ изъ самыхъ трудныхъ для полнаго пониманія и конкретнаго усвоенія. Всякая серія умозаключеній, связывающая этотъ законъ либо съ опытными данными, либо съ уравненіями аналитической механики, либо, наконецъ, съ принципами теоріи вѣроятностей, — всегда освѣщаетъ намъ только одну сторону этого закона, и до сихъ поръ еще не найдена та формула, которая сразу, всесторонне и въ полной мѣрѣ выражала бы сущность этого закона.

Живо вспоминается мнѣ первое послѣ смерти Клаузіуса засѣданіе Берлинскаго Физическаго общества въ 1889 году, на которомъ мнѣ пришлось присутствовать въ качествѣ гостя. Въ рѣчи, посвященной научнымъ заслугамъ Клаузіуса, Гельмгольтцъ особенно выставилъ, что почти исключительно Клаузіусу мы обязаны тѣмъ, что̀ знаемъ о второмъ законѣ термодинамики, но тутъ же добавилъ, что все-же мы должны сознаться, что, несмотря на изслѣдованія Клаузіуса, мы *еще очень далеки* отъ полнаго пониманія второго закона! И это говорилъ Гельмгольтцъ *послѣ* того какъ уже была напечатана его теорія моноциклическихъ системъ, а ученіе о «свободной энергіи» уже давно сдѣлалось общимъ достояніемъ!

Послѣ этого были опубликованы еще нѣкоторыя изслѣдованія Больцманна и всѣ относящіяся сюда работы В. Вина и Планка, а

также безчисленное множество работъ по физической химіи, также основанныхъ на второмъ законѣ. Открытія сыплются изъ этого закона, какъ изъ рога изобилія,—и однако все, что я буду имѣть честь сообщить вамъ сегодня, вѣроятно, убѣдитъ васъ въ томъ, что и теперь, какъ 12 лѣтъ тому назадъ, мы все еще не вполнѣ покорили громадную область этого удивительнаго закона.

При настоящемъ состояніи нашихъ знаній внутренній смыслъ второго закона, какъ мнѣ кажется, полнѣе и нагляднѣе всего выражается однимъ геніальнымъ словомъ Гельмгольтца, словомъ «ungeordnet», которое по-русски лучше всего переводить выраженіемъ «*нестройный*». Гельмгольтцъ называетъ всѣ видимыя и изучаемыя въ гидродинамикѣ и теоріи упругости движенія «*стройными*», потому что здѣсь частицы вещества имѣютъ тѣмъ болѣе сходныя движенія, чѣмъ ближе онѣ находятся одна отъ другой: скорость есть дифференцируемая функція координатъ. Напротивъ, тѣ молекулярныя движенія, которыми мы объясняемъ всѣ тепловыя явленія, Гельмгольтцъ называетъ «*нестройными*», такъ какъ въ нихъ разсматриваются тѣ слагающія скоростей, которыя не зависятъ отъ движенія сосѣднихъ частицъ и потому являются не-дифференцируемыми функціями координатъ.

Смыслъ второго закона термодинамики по Гельмгольтцу и заключается въ томъ, что въ природѣ существуетъ стремленіе, по которому энергія стройныхъ (видимыхъ) движеній чаще и легче переходитъ въ энергію движеній нестройныхъ, чѣмъ обратно. Первый переходъ можетъ совершаться «самъ собою», второй требуетъ исключительнаго стеченія условій или, какъ говорятъ, «компенсаціи». *Мѣрою нестройности* к. н. движенія, какъ показалъ Больцманнъ въ 1877 г., можетъ служить нѣкоторая функція координатъ и скоростей отдѣльныхъ частицъ системы, выражающая «мѣру вѣроятности» даннаго физическаго состоянія системы. Какъ Больцманнъ и Планкъ опредѣляютъ эту мѣру вѣроятности, — будетъ указано ниже, теперь же замѣтимъ только, что въ извѣстныхъ частныхъ случаяхъ эта мѣра вѣроятности состоянія тѣла является тожественною съ такъ называемою *энтропіею*. Болѣе или менѣе отъ нашего произвола зависитъ отожествлять ее съ энтропіею и въ остальныхъ болѣе общихъ случаяхъ, когда энтропія не можетъ быть опредѣлена и вычислена чисто термодинамически, вслѣдствіе того, что система не находится въ состояніи теплового равновѣсія.

Итакъ, принципъ *возрастанія энтропіи* сводится къ возрастанію «вѣроятности физическаго состоянія тѣла» или, что то же, къ воз-

растанію общей *мѣры нестройности всѣхъ* молекулярныхъ движеній системы. Но при этомъ не зачѣмъ замыкаться въ рамки одной лишь кинетической гипотезы.

Очевидно, что мы можемъ распространить понятія о стройности и нестройности (т. е. безпорядочности распредѣленія) не только на координаты и скорости частицъ, но и на ускоренія и силы и вообще на всякія числовыя или векторіальныя величины, характеризующія состояніе отдѣльныхъ точекъ или мельчайшихъ частей системы. При этомъ состояніе можетъ быть стройнымъ или нестройнымъ по отношенію къ одной, нѣсколькимъ или всѣмъ характеристичнымъ величинамъ, или наконецъ и по отношенію ко времени.

Такъ, если мы имѣемъ однородное и постоянное электрическое или магнитное поле, то въ немъ распредѣленіе силъ будетъ стройнымъ во всѣхъ отношеніяхъ. Точно также, если мы имѣемъ правильныя (синусоидальныя и поляризованныя) электромагнитныя волны, то ихъ слѣдуетъ тоже признать за стройную форму распредѣленія энергіи. Но если мы будемъ имѣть сложное электромагнитное поле, въ каждой точкѣ котораго величина и направленіе силы измѣняется весьма быстро и независимо отъ измѣненій въ сосѣднихъ точкахъ, то мы получимъ нестройное распредѣленіе электромагнитныхъ возмущеній.

Однако, самъ собою напрашивается вопросъ: какимъ образомъ возможно нестройное распредѣленіе электромагнитныхъ возмущеній, если каждое изъ нихъ вполнѣ опредѣляется сосѣднимъ по извѣстнымъ дифференціальнымъ уравненіямъ Максвелла или Герца, и эти уравненія по существу предполагаютъ непрерывность въ свойствахъ среды, служащей носителемъ электромагнитныхъ силъ?

Этому вопросу, конечно, съ полнымъ правомъ можно противопоставить другой: а какимъ образомъ возможно нестройное движеніе частицъ вѣсомыхъ тѣлъ, если несомнѣнно, что каждая изъ нихъ при своемъ движеніи подчиняется дифференціальнымъ уравненіямъ Лагранжа, въ которыхъ координаты, скорости и силы также дифференцируются, т. е. представляются измѣняющимися непрерывно?

Эти два вопроса имѣютъ глубокую аналогію, и отвѣтъ на нихъ одинъ и тотъ же. Для большей ясности я облеку его въ математическій языкъ.

Механически:	Электромагнитно:
Если бы мы могли прослѣдить во всѣхъ деталяхъ движеніе ка-	Если бы мы могли прослѣдить во всѣхъ деталяхъ каждую серію

ждаго атома (или молекулы) нагрѣтаго тѣла, мы бы несомнѣнно нашли, что это движеніе вполнѣ подчинено дифференціальнымъ уравненіямъ Лагранжа (слѣдовательно, вполнѣ обратимо). Но какой бы атомъ мы ни выбрали, мы всегда увидѣли-бы, что чрезъ очень короткое время намъ пришлось бы уже рѣзко и значительно измѣнить тѣ произвольныя постоянныя, которыя войдутъ въ интегралы нашихъ дифференціальныхъ уравненій: движеніе быстро и неправильно *варіируется.* Слѣдовательно, для полнаго *механическаго* описанія теплового движенія тѣла намъ нужно было-бы знать очень большое (почти безконечное) число интеграціонныхъ, постоянныхъ, значеній которыхъ мы однако не знаемъ и знать не можемъ, да если-бы и узнали, то не могли бы удержать въ нашемъ сознаніи.

монохроматическихъ, поляризованныхъ колебаній, входящихъ въ составъ спектра (чернаго или любого естественнаго) тѣла, мы несомнѣнно нашли бы, что эти колебанія подчиняются дифференціальнымъ уравненіямъ Максвелля (слѣдовательно—вполнѣ обратимы). Но для каждой серіи волнъ уже чрезъ очень короткій промежутокъ времени намъ пришлось-бы рѣзко и значительно измѣнить тѣ произвольныя постоянныя, которыя входятъ въ интегралы нашихъ дифференціальныхъ уравненій: электромагнитное колебаніе весьма быстро и неправильно *варіируется* (измѣняетъ направленіе распространенія, азимутъ поляризаціи, амплитуду, фазу и періодъ). Слѣдовательно, для полнаго *электромагнитнаго* описанія нестройной радіаціи намъ нужно было бы знать очень большое (почти безконечное) число интеграціонныхъ постоянныхъ, значеній которыхъ мы на самомъ дѣлѣ знать не можемъ.

Какъ въ томъ такъ и въ другомъ случаѣ мы пользуемся тѣмъ обстоятельствомъ, что безконечно разнообразныя значенія интеграціонныхъ постоянныхъ распредѣлены между отдѣльными элементами системы совершенно неправильно и вмѣстѣ съ тѣмъ колеблются около нѣкоторыхъ среднихъ значеній, опредѣляемыхъ отчасти закономъ сохраненія энергіи, отчасти-же величиною нѣкоторыхъ (очень немногихъ) «измѣримыхъ координатъ», т. е. внѣшнихъ параметровъ системы, доступныхъ нашему наблюденію. Итакъ, нестройность процессовъ, происходящихъ какъ въ механическихъ, такъ и въ электромагнитныхъ системахъ, обусловливается не нарушеніемъ элементарныхъ дифференціальныхъ уравненій той или другой дисциплины, но лишь чрезмѣрною сложностью явленій, заставляющею насъ, по

выраженію Лорда Кельвина, «игнорировать» огромное число координатъ системы и обратиться къ статистическому методу—къ разсмотрѣнію среднихъ величинъ.

Теперь, надѣюсь, вамъ стало вполнѣ яснымъ, что второй законъ термодинамики регулирующій превращенія энергій съ различными степенями стройности, долженъ быть въ одинаковой мѣрѣ примѣнимъ какъ къ теплотѣ вѣсомыхъ тѣлъ, такъ и къ той болѣе или менѣе нестройной электромагнитной энергіи, которая наполняетъ невѣсомый эфиръ и которая намъ такъ хорошо извѣстна подъ именемъ «лучистой теплоты». Мы должны ожидать, что и на этой почвѣ жатва, собираемая при помощи второго закона, будетъ не менѣе обильна и разнообразна, чѣмъ уже полученная при его же помощи въ области термодинамики вѣсомыхъ тѣлъ.

Кирхгоффъ и Клаузіусъ.

Основанія «термодинамики эфира» были положены Кирхгоффомъ и Клаузіусомъ еще въ началѣ шестидесятыхъ годовъ прошлаго столѣтія. Первый изъ нихъ всецѣло основалъ на второмъ законѣ свой знаменитый руководящій законъ спектральнаго анализа, о пропорціональности между лучеиспускательною и лучепоглощательною способностями. Второй же т. е. Клаузіусъ, преимущественно направилъ свои силы къ тому, чтобы доказать, что никакія явленія тепловой радіаціи не могутъ произвести дѣйствій, противорѣчащихъ второму закону въ томъ его видѣ, въ какомъ Клаузіусъ формулировалъ его для вѣсомыхъ тѣлъ.

Хотя, такимъ образомъ, цѣли ихъ были совершенно различны но, тѣмъ не менѣе оба пришли отчасти къ одинаковому результату—къ такъ называемому закону Кирхгоффа-Клаузіуса о пропорціональности между лучеиспускательною способностью любого непрозрачнаго тѣла и квадратомъ показателя преломленія той среды, въ которую происходитъ лучеиспусканіе.

Въ изысканіяхъ этихъ основателей механической теоріи тепла и спектральнаго анализа уже ясно сказывается не только примѣнимость второго закона къ явленіямъ лучеиспусканія, но и удивительная плодотворность такого примѣненія.

Кирхгоффъ доказалъ, что отношеніе лучеиспускательной и лучепоглощательной способностей какого бы то ни было тѣла, испускающаго чисто тепловые лучи, есть величина одинаковая для всѣхъ тѣлъ и можетъ быть лишь универсальною функціею температуры и длины волны. Такъ, для каждой длины волны:

$$\frac{i_\lambda}{a_\lambda} = e_\lambda = f(\lambda, T) \qquad (1)$$

и для полнаго лучеиспусканія

$$\frac{J}{A} = E, \qquad (2)$$

гдѣ

$$J = \int_0^\infty i_\lambda d\lambda \, ; \, E = \int_0^\infty e_\lambda d\lambda \, , \qquad (3)$$

A же обозначаетъ *среднюю* лучепоглощательную способность тѣла для лучей состава E т. е.

$$A = \frac{\int_0^\infty a_\lambda \; e_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty e_\lambda d\lambda}. \qquad (4)$$

e_λ будемъ называть «функціею Кирхгоффа». Какъ извѣстно, она изображаетъ лучеиспускательную способность идеально чернаго тѣла для длины волны λ, причемъ

$$e_\lambda \; d\lambda$$

есть количество испускаемой энергіи съ длинами волнъ, заключенными между λ и $\lambda + d\lambda$.

Видъ этой функціи Кирхгоффъ не опредѣлилъ и говоритъ о ней лишь, что «При низкихъ температурахъ эта функція $= 0$ для видимыхъ лучей, отлична отъ 0 для болѣе длинныхъ волнъ; при болѣе высокихъ температурахъ она имѣетъ конечныя значенія и для видимыхъ лучей». Кромѣ того, изъ изслѣдованій Кирхгоффа несомнѣнно вытекаетъ, что съ возрастаніемъ температуры источника значенія функціи для каждой длины волны λ — возрастаютъ, т. е. что кривыя распредѣленія энергіи въ спектрѣ чернаго тѣла нигдѣ не пересѣкаются. (Иначе былъ бы нарушенъ второй законъ).

Осуществить идеально черную поверхность мы не можемъ, но уже Кирхгоффъ ясно высказалъ, что радіація тожественная съ тою, какую могла бы испускать только идеально черная поверхность сама собою осуществляется внутри всякой замкнутой непрозрачной полости, всѣ части которой поддерживаются при одной и той же температурѣ. Свойства этой радіаціи не зависятъ отъ свойствъ внутренней поверхности стѣнокъ, ограничивающихъ полость, лишь-бы послѣднія имѣли конечную лучеиспускательную способность для вся-

кихъ длинъ волнъ, т. е. не были совершенно-зеркальны. Эта радіація находится въ динамическомъ равновѣсіи съ окружающею ее оболочкою. Слѣдовательно, въ ней мѣра нестройности, т. е. энтропія достигла максимума, возможнаго при данной температурѣ. Поэтому такую замкнутую радіацію будемъ называть *вполнѣ нестройною*. Она есть единственная форма лучистой энергіи, находящаяся въ *устойчивомъ* тепловомъ равновѣсіи.

Изслѣдованію свойствъ вполнѣ нестройной радіаціи и посвящена бо́льшая часть новѣйшихъ изслѣдованій по термодинамикѣ лучистой энергіи. Но для пониманія ихъ необходимо припомнить тѣ свойства этой нестройной радіаціи, которыя уже были получены Кирхгоффомъ. При этомъ ради краткости будемъ пока говорить о радіаціи въ пустотѣ, т. е. въ чистомъ эфирѣ. Скорость свѣта обозначимъ чрезъ v.

1. Въ нестройной радіаціи ни одно направленіе распространенія волнъ не преобладаетъ, слѣдовательно для каждой площадки внутри или на поверхности радіаціи имѣетъ мѣсто законъ косинуса.

Обозначимъ чрезъ

E — полную энергію радіаціи, проходящую чрезъ 1 площади въ 1 секунду

$e_\lambda\, d\lambda$ — энергію между длинами волнъ λ и $\lambda + d\lambda$.

ε — интенсивность радіаціи, т. е. тотъ постоянный множитель, на который нужно помножить выраженіе $\frac{S.S_1}{r^2}$, чтобы изобразить, количество лучей, проходящихъ въ одну сторону чрезъ обѣ площадки S и S_1 находящіяся на разстояніи r и перпендикулярныя къ направленію r.

$\varepsilon_\lambda\, d\lambda$ — интенсивность монохроматической радіаціи между λ и $\lambda + d\lambda$.

ψ — полную плотность радіаціи, т. е. общее количество лучистой энергіи, заключенной въ единицѣ объема.

$\psi_\lambda\, d\lambda$ — плотность монохроматической радіаціи между λ и $\lambda + d\lambda$.

Тогда, какъ извѣстно, равноправность всѣхъ направленій радіаціи влечетъ за собою слѣдующія соотношенія:

$$\psi = \frac{4E}{v} = \frac{4\pi\varepsilon}{v}\ ; \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (5)$$

и для каждаго цвѣта:

$$\psi_\lambda = \frac{4e_\lambda}{v} = \frac{4\pi\varepsilon_\lambda}{v} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (6)$$

ψ, E и ε суть функціи одной лишь температуры T.

ψ_λ e_λ и $\varepsilon\lambda$ — функціи T и λ, не зависящія ни отъ свойствъ лучеиспускающихъ оболочекъ, ни отъ направленія [1]).

2. Далѣе Кирхгоффъ доказалъ, что всѣ направленія колебаній равноправны, т. е. встрѣчаются одинаково часто, другими словами нестройная радіація совершенно не поляризована. Законъ Кирхгоффа справедливъ не только для каждой монохроматической радіаціи, но и для каждаго азимута поляризаціи въ отдѣльности.

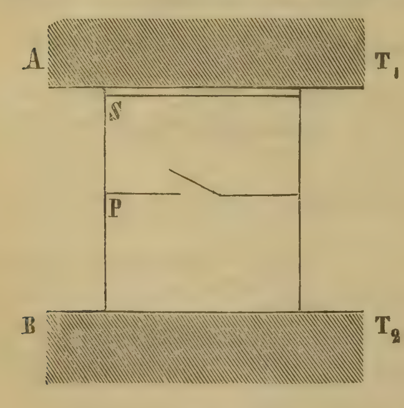
Бартоли.

Послѣ Кирхгоффа и Клаузіуса первый дальнѣйшій шагъ въ термодинамикѣ радіаціи сдѣлалъ Bartoli.

Онъ совершенно справедливо разсудилъ, что если для равновѣсія энергіи между ψ и T должна существовать однозначная функціональная зависимость, то по увеличеніи одного ψ при помощи уменьшенія объема — часть нестройной лучистой энергіи съ необходимостью должна быть поглощена соприкасающимся тѣломъ, до тѣхъ поръ пока равновѣсіе вновь не возстановится.

Вообразимъ себѣ два вполнѣ черныхъ тѣла (Фиг. 1) A и B, температуры которыхъ T_1 и $T_2 < T_1$.

Эти два тѣла соединены вполнѣ бѣлымъ (разсѣевающимъ) цилиндромъ съ поршнемъ P и непроницаемою для радіаціи ширмою S у самой поверхности болѣе нагрѣтаго тѣла A. Опуская поршень внизъ съ открытымъ клапаномъ, и при вдвинутой ширмѣ, и обратно поднимая поршень P съ закрытымъ клапаномъ, и при выдвинутой ширмѣ S, мы очевидно можемъ перевести сколько угодно теплоты (въ видѣ нестройной лучистой энергіи) съ болѣе холоднаго тѣла B на болѣе теплое A. По второму закону такой процессъ не возможенъ безъ компенсаціи, которую въ данномъ случаѣ мы можемъ искать лишь въ томъ, что для передвиженія поршня вверхъ (при закрытомъ клапанѣ)



Фиг. 1.

---

[1]) Выводъ этихъ общеизвѣстныхъ соотношеній можно найти, напр., въ моей статьѣ «Законъ Кирхгоффа и лучеиспусканіе чернаго тѣла». Физич. Обозрѣніе, т. II Варшава 1901.

нужно совершить нѣкоторую работу. И эта работа будетъ достаточна, чтобы служить компенсаціею лишь въ томъ случаѣ, если нестройная радіація оказываетъ на поршень давленіе, пропорціональное ея плотности ψ. Такимъ образомъ чисто термодинамическимъ путемъ Бартоли пришелъ къ тому-же результату какъ Максвелль въ своей электромагнитной теоріи свѣта. Только въ текущемъ 1901 году теоретическіе выводы эти нашли блестящее опытное подтвержденіе въ замѣчательныхъ изысканіяхъ П. Н. Лебедева, послѣ многолѣтнихъ усилій неопровержимо доказавшаго дѣйствительное существованіе «свѣтового давленія». Поэтому всѣ дальнѣйшіе термодинамическіе выводы, основанные на допущеніи существованія свѣтового давленія, теперь уже могутъ считаться покоящимися на опытной, а не на чисто гипотетической почвѣ.

Теорема В. Вина.

Слѣдующій весьма важный шагъ въ термодинамикѣ радіацій былъ сдѣланъ Больцманномъ въ 1884 году. Онъ установилъ количественную связь между полною энергіею нестройной радіаціи и температурою ея оболочки, выражающуюся такъ называемымъ закономъ Стѣфана. Но при выводѣ этого закона Больцманнъ пользуется *адіабатнымъ* расширеніемъ нестройной радіаціи со всѣхъ сторонъ окруженной зеркальными (частью разсѣевающими) оболочками [1]). При всякомъ *адіабатномъ* сжатіи или расширеніи такой радіаціи происходитъ измѣненіе не только ея полной плотности ψ, но и ея состава, т. е. величинъ e_λ и ψ_λ какъ функцій λ. Для того чтобы къ циклу, разсматриваемому Больцманномъ, былъ примѣнимъ второй законъ въ видѣ равенства

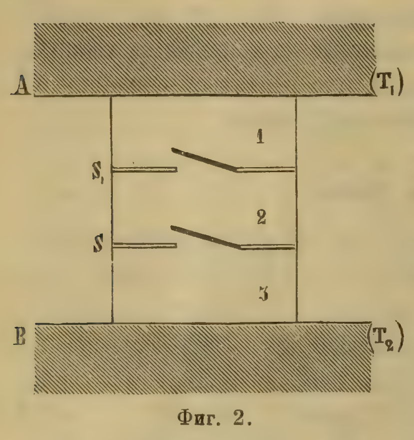
$$\int \frac{dQ}{T} = O \text{ или } \frac{dQ}{T} = \text{полн. дифф.}$$

необходимо доказать, что этотъ циклъ дѣйствительно *обратимъ*, т. е. что измѣненія *состава* радіаціи, производимыя адіабатнымъ сжатіемъ, тожественны съ измѣненіями *состава*, производимыми повышеніемъ температуры, другими словами,—что e_λ есть вполнѣ однозначная по формѣ функція ψ, или что *при одинаковыхъ значеніяхъ полной плотности ψ нестройной радіаціи составъ ея будетъ всегда одинаковъ, независимо отъ того, какимъ путемъ было произведено*

[1]) Больцманнъ собственно говоритъ объ «идеально-черныхъ оболочкахъ *безконечно малой теплоемкости*», но таковыя еще труднѣе себѣ представить, чѣмъ идеально-бѣлыя.

измѣненіе плотности — повышеніемъ температуры или адіабатнымъ сжатіемъ.

Эта важная теорема была доказана только 9 лѣтъ позже Вильгельмомъ Виномъ [1]). Для того чтобы доказать это положеніе прибѣгнемъ къ идеальному круговому процессу, придуманному Виномъ: вообразимъ себѣ опять два (черныхъ) тѣла A и B (фиг. 2), имѣющихъ абсолютныя температуры T_1 и T_2, причемъ $T_1 > T_2$; пусть эти тѣла соединены зеркальнымъ цилиндромъ, въ которомъ безъ тренія ходятъ два идеально бѣлыхъ поршня S и S_1 съ такими же клапанами. Каждый изъ этихъ поршней (при закрытыхъ клапанахъ) не проницаемъ для лучистой энергіи. Въ началѣ процесса клапанъ S открытъ, а S_1 закрытъ; тѣло B свободно лучеиспускаетъ въ пространства 3 и 2, а тѣло A наполняетъ своею болѣе плотною радіаціею только полость 1; положимъ, что плотность этой нестройной радіаціи$=\psi_1$. Теперь, закрывъ клапанъ въ поршнѣ S, поднимаемъ его до тѣхъ поръ, пока плотность радіаціи въ средней полости 2 не сравняется съ ψ_1. Можно доказать, что послѣ этого спектральный составъ радіаціи въ 1 и 2 будетъ одинаковъ. Въ самомъ дѣлѣ, если бы условіе это не было выполнено, то непремѣнно должна была бы существовать нѣкоторая длина волны λ_1, для которой плотность радіаціи въ полости 1 была бы больше, чѣмъ въ полости 2. Допустимъ, что это такъ, и поставимъ передъ клапаномъ S_1 избирательно-отражающую пластинку, которая *преимущественно* пропускаетъ радіацію съ длиною волны λ_1 и преимущественно отражаетъ всѣ остальныя, затѣмъ откроемъ клапанъ S_1. Вслѣдствіе большей плотности радіаціи λ_1 въ 1, чѣмъ въ 2, изъ 1 въ 2 пройдетъ больше лучистой энергіи, чѣмъ въ обратномъ направленіи. Плотность полной энергіи въ 2 сдѣлается больше ψ_1, и вслѣдствіе избытка давленія со стороны объема 2 мы можемъ, опять закрывъ клапанъ S_1, заставить этотъ поршень передвигаться къ A, совершая нѣкоторую работу a противъ внѣшнихъ силъ до тѣхъ поръ, пока давленія съ обѣихъ сторонъ поршня снова не выравняются. Послѣ этого, удаливъ избирательную пластинку и открывъ



Фиг. 2.

[1]) W. Wien, Sitzber. d. Berl. Akad. VI 1893.

клапанъ S_1, возвращаемъ поршень въ его первоначальное положеніе, на что не потребуется никакой затраты внѣшней работы. При этомъ пространство 2 наполнится радіаціею тѣла A. Наконецъ, закрывъ клапанъ S_1, мы могли бы вновь возвратить поршень S въ его первоначальное положеніе, причемъ мы получили бы обратно ту же работу, какую затратили на его перемѣщеніе вверхъ при началѣ процесса. Если послѣ этого еще открыть клапанъ S, то вся система будетъ возвращена въ свое первоначальное состояніе. При этомъ тѣлу B мы возвратимъ столько же (лучистой) теплоты, сколько въ началѣ отняли у него; отъ тѣла A мы заимствовали нѣкоторое количество теплоты a (при лучеиспусканіи чрезъ избирательную пластинку) и *цѣликомъ* превратили ее въ работу; никакихъ другихъ измѣненій въ системѣ не произошло. Но по второму закону термодинамики мы не можемъ *всей* теплоты, заимствованной отъ какого бы то ни было нагрѣтаго тѣла, превращать въ работу безъ соотвѣтственной компенсаціи. Слѣдовательно наше исходное допущеніе о неравенствѣ спектральныхъ распредѣленій энергіи въ 1 и 2, какъ противорѣчащее второму закону, не возможно.

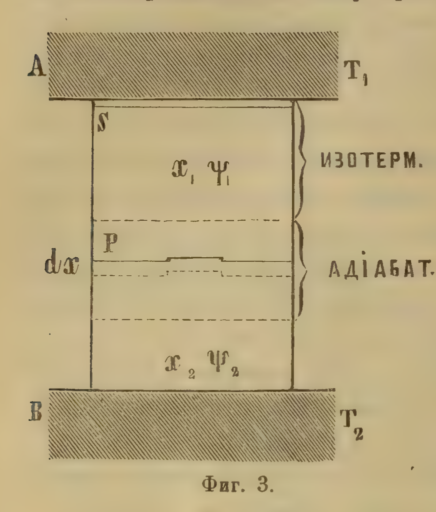
Замѣтимъ, что, если бы описанный циклъ былъ возможенъ, то двѣ части процесса были бы необоротны: а, именно смѣшеніе разноцвѣтныхъ радіацій объемовъ 1 и 2 послѣ открытія клапана S_1 и такое же смѣшеніе радіацій въ 2 и 3 при открытіи клапана S въ концѣ процесса. Но эти необоротныя части кругового процесса могли бы только уменьшить его экономическій коэффиціентъ, т. е. ту долю теплоты, которая превращается въ работу. Слѣдовательно, необоротность цикла нисколько не нарушаетъ строгости приведеннаго доказательства.

Такимъ образомъ, несомнѣнно можно считать установленнымъ, что измѣненіе *состава* нестройной радіаціи, происходящее при ея адіабатномъ сжатіи, *одинаково* съ измѣненіемъ состава ея, вызываемымъ соотвѣтствующимъ повышеніемъ температуры.

Законъ Стефана-Больцманна.

Изъ теоремы В. Вина мы заключаемъ что идеальный Бартоли-Больцманновскій радіаціонный двигатель (черт. 3) можетъ работать дѣйствительно вполнѣ оборотнымъ цикломъ, такъ какъ по окончаніи адіабатнаго расширенія по обѣ стороны поршня P будетъ находиться нестройная радіація не только одной и той же плотности ψ_2 но и одного и того же состава, такъ что по уравненіи плотностей

по обѣ стороны поршня мы можемъ свободно открыть клапанъ P, не опасаясь вызвать необратимый процессъ смѣшенія двухъ разноцвѣтныхъ радіацій. Поэтому примѣнимъ къ нашему двигателю два



Фиг. 3.

закона термодинамики. Первый законъ даетъ

$$dQ = dU + dW \quad . \; . \; . \quad (7)$$

гдѣ dQ — дифференціалъ лучистой теплоты полученной радіаціею въ цилиндрѣ, dU—увеличеніе ея внутренней энергіи, dW—совершенная внѣшняя работа. Больцманнъ доказалъ, что давленіе нестройной радіаціи на стѣнки равно въ точности одной трети ея плотности $p = \frac{1}{3}\,\psi$. Если объемъ ея обозначимъ чрезъ x, то

$$U = x\,\psi\;;\; dW = \frac{1}{3}\,\psi dx \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

а, слѣдовательно,

$$dQ = d\,(x\psi) + \frac{1}{3}\psi\,dx = xd\psi + \frac{4}{3}\,\psi dx \quad . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Какъ извѣстно, [1]) температура T есть обратная величина того изъ интегрирующихъ множителей этого уравненія, который есть функція одного лишь температурнаго параметра ψ. Въ нашемъ случаѣ необходимо положить

$$T = b\,\sqrt[4]{\psi} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Тогда очевидно дифференціалъ энтропіи

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{x}{b}\,\psi^{-\frac{1}{4}}d\psi + \frac{4}{3b}\,\psi^{\frac{3}{4}}\,dx$$

$$= d\left[\frac{4}{3b}\;x\,\psi^{\frac{3}{4}}\right] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Уравненіе (10) есть не что иное, какъ извѣстный законъ Стефана

$$\psi = \left(\frac{T}{b}\right)^4 = C\;T^4, \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

гдѣ $C = b^{-4}$ новая постоянная. По этому закону *полная* плотность нестройной радіаціи прямо пропорціональна четвертой степени абсолютной температуры. Очевидно (по ходу нашего вывода), что въ

[1]) Доказано Budde, Wied. Ann. 45 p. 751. 1892.

данномъ случаѣ теплового равновѣсія мы имѣемъ полное право приписать температуру T не только непрозрачной оболочкѣ но и самой *нестройной радіаціи*.

Здѣсь мы впервые сталкиваемся съ новымъ употребленіемъ слова *температура*. Мы привыкли говорить только о температурѣ вѣсомыхъ тѣлъ и притомъ всегда приписывали опредѣленную температуру *самому тѣлу*, не *тепловой энергіи*, въ немъ заключающейся. Теперь же мы будемъ приписывать извѣстную температуру и извѣстную энтропію самой *нестройной радіаціи*, и притомъ будемъ считать ихъ свойствами—лучистой энергіи, а не того эфира, который въ какое-либо мгновеніе является ея носителемъ.

Въ разсмотрѣнномъ нами случаѣ, когда нестройная лучистая энергія находится въ устойчивомъ тепловомъ равновѣсіи съ заключающими ее оболочками, не можетъ возникнуть никакого сомнѣнія въ томъ, какъ опредѣляется температура и энтропія нестройной радіаціи. Температура есть величина пропорціональная корню четвертой степени изъ полной плотности лучистой энергіи; энтропія же опредѣляется интеграломъ ур. (11).

$$S = \text{const} + \frac{4}{3b}\; x\,\psi^{\frac{3}{4}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Измѣненія энтропіи вполнѣ нестройной радіаціи пропорціональны занимаемому ею объему и корню четвертой степени изъ куба плотности.

При адіабатномъ сжатіи или расширеніи объемъ (x) и плотность (ψ) радіаціи связаны уравненіемъ

$$\psi x^{\frac{4}{3}} = \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Это уравненіе вполнѣ аналогично извѣстному ур. Пуассона $pv^{k} = \text{const.}$ въ термодинамикѣ газовъ. Мы видимъ, что отношеніе двухъ теплоемкостей здѣсь замѣнено числомъ $\frac{4}{3}$. Это является прямымъ слѣдствіемъ того, что свѣтовое давленіе нестройной радіаціи равно $\frac{1}{3}$ ея плотности.

Мы привели Больцманновскій [1]) выводъ закона Стефана въ той формѣ, какую ему далъ В. Винъ [2]). Послѣднему же автору принадлежитъ и данное въ ур. (13) выраженіе энтропіи.

---

[1]) Boltzmann. Wied. Ann. 22 p. 291—294. 1884.

[2]) W. Wien. Wied. Ann. 52, p. 156. 1894 и Rapports présentés au Congrès 1900 vol. II, p. 31.

Законъ Стефана даетъ намъ полную энергію

$$E = \int_0^\infty e_\lambda \, d\lambda = cT^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

нестройнаго спектра, какъ функцію температуры, но онъ еще ничего не высказываетъ относительно подъ-интегральной функціи e_λ, такъ называемой функціи Кирхгоффа, опредѣляющей энергію отдѣльныхъ монохроматическихъ радіацій въ зависимости отъ длины ихъ волнъ λ и отъ температуры.

Первая попытка выяснить форму этой функціи на основаніи свойствъ нестройныхъ колебаній была сдѣлана мною въ 1887 году [1]). Исходя изъ закона Максвелля о наивѣроятнѣйшемъ распредѣленіи скоростей между частицами и пользуясь подстановкою

$$v = \frac{c}{\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

гдѣ $\tau =$ періодъ колебанія, я получалъ нѣкоторое общее соотношеніе между періодами и соотвѣтственною энергіей, дававшее возможность въ извѣстныхъ частныхъ предположеніяхъ и принимая во вниманіе законъ Стефана,—опредѣлить функцію, удовлетворявшую всѣмъ требованіямъ, которыя мы тогда могли предъявить къ функціи Кирхгоффа e_λ.

Впослѣдствіи въ 1896 году В. Винъ [2]) нѣсколько видоизмѣнилъ мой выводъ, замѣняя подстановку (16) слѣдующею

$$v^2 = \frac{c}{\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Другими словами: между тѣмъ, какъ я полагалъ число колебаній въ секунду для каждой радіаціи $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ пропорціональнымъ скорости движенія испускающихъ ее атомовъ, В. Винъ полагаетъ число колебаній пропорціональнымъ квадрату скорости.

Такое измѣненіе хоть на первый взглядъ и кажется какъ будто не очень существеннымъ, на самомъ дѣлѣ имѣетъ весьма важное значеніе, и В. Винъ сдѣлалъ его не произвольно и не для того, чтобы лучше согласовать свои формулы съ результатами опыта, а изъ чисто теоретическихъ соображеній — для того, чтобы привести

---

[1]) В. Михельсонъ. Ж. Р. Ф. Х. О. т. 19 (1887), стр. 79 и Journal de Physique 2 série, vol. 6, 1887.

[2]) W. Wien. Wied. Ann. Bd. 58, pp. 662—669. 1896.

законъ распредѣленія энергіи въ спектрѣ нестройной радіаціи въ согласіе съ тѣми слѣдствіями термодинамики, которыя при помощи принципа Допплера были получены имъ же въ 1893 году.

Законъ смѣщеній В. Вина.

Такъ называемый «законъ смѣщеній» В. Вина на ряду съ доказанною выше его теоремою является весьма важнымъ пріобрѣтеніемъ новѣйшей термодинамики радіаціи. Но съ формулировкою этого закона, данною самимъ авторомъ и принятою между прочимъ Планкомъ, я не вполнѣ согласенъ.

Дѣло въ томъ, что В. Винъ утверждаетъ, что вполнѣ нестройная (черная) радіація состоитъ изъ безчисленнаго множества отдѣльныхъ монохроматическихъ радіацій, которыя, такъ сказать, лишь механически смѣшаны, но обладаютъ каждая своею индивидуальною энергіею; при измѣненіи температуры каждая въ отдѣльности слѣдуетъ закону Стефана и кромѣ того по «закону смѣщеній» измѣняетъ свою длину волны λ обратно пропорціонально абсолютной температурѣ. Условіе теплового (радіаціоннаго) равновѣсія В. Винъ и Планкъ видятъ въ томъ, чтобы всѣ элементарныя монохроматическія радіаціи имѣли «одинаковую температуру». Но такъ говорить, на мой взглядъ, значитъ слишкомъ далеко проводить аналогію между черною радіаціею и смѣсью безчисленнаго числа индифферентныхъ газовъ.

Во-первыхъ, говорить о «температурѣ» монохроматической радіаціи можно лишь весьма условно и съ оговорками, ибо такая радіація не можетъ находиться въ тепловомъ равновѣсіи ни съ какимъ дѣйствительнымъ нагрѣтымъ тѣломъ. Во-вторыхъ, я считаю несомнѣннымъ, что въ черной радіаціи отдѣльныя монохроматическія составныя части ея не имѣютъ каждая своего индивидуальнаго существованія, но непрерывно обмѣниваются своими энергіями. Если бы такого непрерывнаго обмѣна энергіи между отдѣльными радіаціями не происходило, то я не вижу, чѣмъ бы мы могли раціонально объяснить однозначность функціи Кирхгоффа e_λ и динамическую *устойчивость* нестройной радіаціи. Если бы колебанія каждаго періода сохраняли свою индивидуальную энергію неограниченно долго, то при *всякомъ* распредѣленіи энергіи между этими колебаніями лучистая теплота находилась бы въ равновѣсіи: по отношенію къ спектральному распредѣленію равновѣсіе черной радіаціи (какъ и всякой другой) было бы *безразлично*, а не устойчиво. Между тѣмъ наибольшее значеніе энтропіи и наибольшая

термическая устойчивость для черной радіаціи несомнѣнно вытекають изъ всѣхъ существующихъ теорій.

Въ этомъ отношеніи нестройная радіація, заключенная въ непрозрачную оболочку, существенно отличается отъ радіаціи свободно распространяющейся въ эфирѣ. Здѣсь опредѣленный періодъ колебаній неразрывно связанъ съ каждымъ элементомъ энергіи, и послѣдняя вполнѣ характеризуется именно періодомъ наряду съ амплитудою и азимутомъ поляризаціи. При удаленіи отъ источника и при прохожденіи чрезъ различныя среды амплитуда и поляризація могутъ измѣняться: остается неизмѣннымъ (кромѣ нѣкоторыхъ рѣдкихъ случаевъ) только періодъ. Онъ то и приноситъ намъ вѣсти изъ самыхъ отдаленныхъ звѣздныхъ міровъ, давая въ спектроскопѣ тонкія линіи. Но въ нестройной радіаціи чернаго тѣла нѣтъ и слѣда какихъ-либо линій, нѣтъ и неразрывной связи періода съ индувидуальными частями лучистой энергіи. Нѣкоторая доля энергіи каждаго періода непрерывно поглощается стѣнками сосуда и замѣняется эквивалентнымъ количествомъ лучеиспускаемой энергіи того же періода, но заимствованной изъ теплового запаса оболочки или изъ энергіи другихъ поглощенныхъ радіацій. Въ этой замѣнѣ однихъ элементовъ энергіи другими, на мой взглядъ, заключается одна сторона закона Кирхгоффа. Подобно тому, какъ тепловое равновѣсіе газа, характеризуемое закономъ Максвелля, поддерживается лишь благодаря непрерывному обмѣну скоростей между различными молекулами газа, такъ и законъ Кирхгоффа оправдывается лишь вслѣдствіе непрерывнаго обмѣна энергіи между колебаніями различныхъ періодовъ. Въ этомъ и заключается та внутренняя связь между этими двумя законами, которую я пытался схематически формулировать уже 14 лѣтъ тому назадъ. Поэтому-то мы и видимъ, что, между тѣмъ какъ индифферентные газы могутъ смѣшиваться въ какихъ угодно отношеніяхъ, монохроматическія радіаціи оказываются въ условіи теплового равновѣсія лишь при смѣшеніи въ опредѣленной пропорціи,—различной для различныхъ температуръ.

Да и самое примѣненіе принципа Допплера въ первомъ доказательствѣ В. Вина [1]) проведено не совсѣмъ строго, такъ какъ не принято во вниманіе различное измѣненіе цвѣта для лучей, отраженныхъ движущимся поршнемъ подъ различными углами.

Что же касается второго доказательства, даннаго В. Виномъ

[1]) W. Wien. Sitzungsber. Berl. Akad. VI, 1893.

этому закону смѣщеній [1]) и перепечатаннаго безъ измѣненій и въ обзорахъ Парижскаго международнаго конгресса [2]), то оно, на мой взглядъ, совершенно не убѣдительно.

Во-первыхъ, въ этомъ доказательствѣ принципы термодинамики примѣняются къ радіаціи, расходящейся отъ центра къ периферіи зеркальной полусферы, слѣдовательно—къ радіаціи опредѣленно направленной и уже въ нѣкоторой степени стройной. Между тѣмъ второй законъ термодинамики въ формѣ равенства относится только къ системамъ, достигшимъ *устойчиваго* теплового равновѣсія, слѣдовательно вполнѣ *нестройнымъ*, и поэтому можетъ быть непосредственно примѣняемъ, какъ мнѣ кажется, только къ вполнѣ *разсѣянной* черной радіаціи.

Радіацію, расходящуюся и сходящуюся радіально въ зеркальной сферѣ, и самъ В. Винъ признаетъ *неустойчивою* въ термодинамическомъ смыслѣ [3]).

Во-вторыхъ, въ этомъ доказательствѣ В. Винъ считаетъ «температурнымъ параметромъ» плотность ψ_α радіаціи, расходящейся подъ небольшимъ угломъ α, и очевидно считаетъ эту величину независимою отъ радіуса сферы r, принятаго за вторую независимую перемѣнную. Но выраженія внутренней энергіи и работы составлены такъ, какъ будто бы ψ_α измѣнялось обратно-пропорціонально r^2, т. е. было функціею r. Однако, слѣдуетъ замѣтить, что вышеуказанныя двѣ погрѣшности, повидимому, взаимно компенсируются, и окончательный результатъ — законъ смѣщеній В. Вина слѣдуетъ признать вѣрнымъ; должна быть устранена лишь нѣкоторая неточность, которою, на мой взглядъ, страдаетъ его обычная формулировка.

Мы приведемъ выводъ «закона смѣщеній», данный Тизеномъ [4]): его слѣдуетъ признать за лучшій изъ существующихъ.

Вообразимъ себѣ (фиг. 4) нѣкоторый объемъ x, окруженный разсѣянно-отражающими стѣнками и вполнѣ зеркальнымъ подвижнымъ поршнемъ F. Этотъ объемъ наполненъ вполнѣ разсѣянною радіаціею съ непрерывнымъ спектромъ. Положимъ, что для радіаціи, длины волнъ которой заключаются между предѣлами λ и $\lambda+d\lambda$

---

[1]) W. Wien. «Temperatur u. Entropie der Strahlung». Wied. Ann. 52, стр. 155—157. 1894 г.

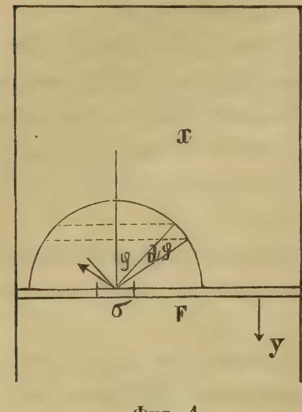
[2]) Rapports prés. au Congrès Intern. vol. II, p. 32—33. 1900.

[3]) W. Wien. Wied. Ann. 52, p. 135, 1894.

[4]) M. Thiesen. Verh. d. D. Phys. Ges. 1900 № 5, p. 68—69. (Въ оригиналѣ выводъ искаженъ многими опечатками).

объемная плотность энергіи будетъ $\psi_\lambda d\lambda$
интенсивность энергіи будетъ . . $\varepsilon_\lambda d\lambda$.

На поршнѣ F выдѣлимъ мысленно нѣкоторую малую площадку σ. На эту площадку въ элементъ времени dt будетъ падать разсматриваемой приблизительно монохроматической энергіи количество:



Фиг. 4.

$$dE_{\varphi,\lambda} = 2\pi\varepsilon_\lambda\, d\lambda.\sigma. \sin\varphi \cos\varphi d\varphi dt. \quad (18)$$

Скорость свѣта обозначимъ чрезъ V, скорость же поршня (сверху внизъ), весьма малую по сравненію съ V, чрезъ $y=\beta V$, гдѣ β = очень малая отвлеченная дробь. По принципу Допплера лучи, падающіе и отраженные подъ угломъ φ, вслѣдствіе движенія зеркальнаго поршня измѣняютъ свою длину волны въ отношеніи:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = \frac{1+\beta\cos\varphi}{1-\beta\cos\varphi},$$

откуда приблизительно:

$$\lambda_1 = \lambda(1+2\beta\cos\varphi). \quad (19)$$

Слѣдовательно, измѣненіе длины волны, которое претерпѣваютъ лучи, отраженные подъ углами между φ и $\varphi+d\varphi$, будетъ

$$\delta\lambda = \lambda_1 - \lambda = 2\lambda\beta\cos\varphi. \quad (20)$$

Чтобы узнать все количество лучистой энергіи, которое въ теченіе времени dt претерпитъ именно такое (20) измѣненіе длины волны, намъ придется только въ выраженіи (18) замѣнить элементарную площадку σ площадью всего замыкающаго цилиндръ поршня $= F$. Если этотъ поршень движется со скоростью $y = \beta V$, то въ теченіе времени dt онъ пройдетъ путь ydt, измѣненіе всего объема x нашей радіаціи будетъ

$$dx = Fydt = \beta VFdt. \quad (21)$$

Во всемъ цилиндрѣ заключается лучистой энергіи, имѣющей длину волны между λ и $\lambda + d\lambda$, количество

$$x.\psi(\lambda)d\lambda \quad (22)$$

Изъ этого количества энергія

$$2\pi\varepsilon_\lambda\, d\lambda\, F. \sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi\, dt = -\frac{1}{2}\psi(\lambda)d\lambda.\, V.\, Fdt \cos\varphi\, d\cos\varphi \quad (23)$$

получаетъ измѣненіе длины волны на

$$\delta\lambda = 2\lambda\beta \cos\varphi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (24)$$

Слѣдовательно *среднее* измѣненіе длины волны всей разсматриваемой нами монохроматической радіаціи получимъ, перемноживъ выраженія (23) и (24), проинтегрировавъ произведеніе по cos φ отъ 0 до 1 и затѣмъ раздѣливъ на выраженіе (22). Принимая во вниманіе и ур. (21), получимъ *среднюю* варіацію длины волны

$$\Delta\lambda = \frac{dx}{x} \lambda \int_0^1 \cos^2\varphi d \cos\varphi = \frac{\lambda}{3} \cdot \frac{dx}{x} \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (25)$$

Это есть среднее увеличеніе длины волны λ при увеличеніи объема на dx. Подобный результатъ справедливъ для какой угодно вполнѣ разсѣянной монохроматической радіаціи, такъ какъ при выводѣ ур. (25) мы кромѣ принципа Допплера пользовались только законами разсѣянія свѣта.

Но если мы въ нашемъ цилиндрѣ имѣемъ не монохроматическую, а вполнѣ нестройную «черную» радіацію, то при разсматриваемомъ адіабатномъ расширеніи на основаніи ур. (9) или (14) можно написать

$$\frac{d\psi}{\psi} = -\frac{4}{3} \frac{dx}{x}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (26)$$

гдѣ ψ обозначаетъ полную плотность черной радіаціи.

Сравнивая (26) и (25), находимъ:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{3} \frac{dx}{x} = -\frac{1}{4} \frac{d\psi}{\psi} \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (27)$$

Итакъ *среднее* измѣненіе длины волны каждой монохроматической радіаціи, входящей въ составъ черной радіаціи, при адіабатномъ расширеніи прямо пропорціонально кубичному корню изъ объема и обратно пропорціонально корню четвертой степени изъ полной плотности черной радіаціи.

На основаніи закона Больцманна-Стефана [ур. (12)] мы имѣемъ

$$\frac{d\psi}{\psi} = 4 \frac{dT}{T},$$

а слѣдовательно

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{dT}{T} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (28)$$

Это и есть математическое выраженіе «закона смѣщеній» В. Вина. Мы видимъ, что *среднее измѣненіе длины волны каждой монохроматической радіаціи, входящей въ составъ черной, происхо-*

*

дитъ обратно пропорціонально абсолютной температуръ. Я написалъ здѣсь $\Delta\lambda$, а не $d\lambda$ или $\delta\lambda$, для того чтобы обратить особенное вниманіе на то, что въ законѣ В. Вина мы имѣемъ дѣло лишь со *среднимъ* а не съ дѣйствительнымъ измѣненіемъ длины волны каждой монохроматической радіаціи. Но прослѣдить непосредственно на опытѣ мы не можемъ ни дѣйствительнаго, ни даже этого средняго измѣненія цвѣта индивидуальной монохроматической радіаціи, потому что, какъ я уже сказалъ выше, эти радіаціи совершенно перемѣшаны, и мы не имѣемъ никакихъ признаковъ для того, чтобы индивидуализировать отдѣльные элементы энергіи.

Все, что даютъ намъ спектро-болометрическія или, въ нѣкоторой степени, спектро-фотометрическія наблюденія, это есть измѣненіе кривой распредѣленія энергіи при переходѣ отъ одной температуры къ другой. Поэтому для экспериментальной провѣрки закона В. Вина необходимо связать его съ измѣненіемъ формы кривой энергіи. Вотъ здѣсь-то, при установленіи этой связи, В. Винъ и его послѣдователи, какъ мнѣ кажется, дѣлаютъ нѣкоторый логическій скачекъ.

В. Винъ замѣняетъ разсмотрѣнный нами идеальный процессъ другимъ—еще болѣе идеальнымъ и болѣе схематическимъ. Онъ, на мой взглядъ—произвольно, *допускаетъ*, что выше вычисленное нами *среднее* измѣненіе длины волны есть не только среднее, но и *дѣйствительное* измѣненіе длины каждой монохроматической радіаціи. Это и приводитъ его къ уже упомянутому выше представленію, по которому черная радіація есть не что иное, какъ просто суперпозиція безконечнаго числа монохроматическихъ радіацій, имѣющихъ каждая свое индивидуальное, такъ сказать изолированное существованіе.

Поэтому онъ и считаетъ себя въ правѣ примѣнять къ каждой изъ этихъ индивидуальныхъ радіацій, характеризуемыхъ нѣкоторымъ постояннымъ значеніемъ произведенія λT, не только законъ сохраненія энергіи, но и второй законъ термодинамики, и (по предыдущему) [1]) вытекающій изъ этихъ двухъ законовъ, законъ Стефана-Больцмана.

Но разъ мы станемъ на эту точку зрѣнія, то дальнѣйшее чрезвычайно просто. Замѣняя въ ур. (28) *среднее* измѣненіе длины волны $\Delta\lambda$ чрезъ дѣйствительное измѣненіе $\delta\lambda$ и интегрируя уравненіе

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} + \frac{\delta T}{T} = 0, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (29)$$

---

[1]) Ср. выше, стр. 166.

получимъ для каждой отдѣльной радіаціи

$$\lambda T = \text{const}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Обозначимъ значеніе этого произведенія чрезъ $z = \lambda T$. При переходѣ отъ одной индивидуальной монохроматической радіаціи къ другой параметру z придется давать различное значеніе, но при любыхъ равновѣсныхъ измѣненіяхъ одной и той же радіаціи онъ остается постояннымъ. Примѣняя, какъ было указано выше, оба закона термодинамики къ каждой изъ радіацій z_1, z_2, z_3...., входящихъ въ составъ черной радіаціи, мы для каждой изъ нихъ найдемъ, что интегрирующій дѣлитель дифференціала лучистой теплоты прямо пропорціоналенъ корню четвертой степени изъ объемной плотности $\psi(\lambda_1)d\lambda_1$, $\psi(\lambda_2)d\lambda_2$.... каждой радіаціи.

Этотъ интегрирующій дѣлитель мы можемъ назвать температурою соотвѣтственной монохроматической радіаціи θ_1, θ_2...

Для каждой радіаціи будемъ имѣть:

$$\begin{aligned} \psi(\lambda_1)d\lambda_1 &= a_1\theta_1^4 \\ \psi(\lambda_2)d\lambda_2 &= a_2\theta_2^4 \\ &\dots\dots \end{aligned} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Но если эти монохроматическія радіаціи заключены въ одномъ непрозрачномъ сосудѣ, то онѣ находятся между собою въ тепловомъ равновѣсіи, а стало быть имъ всѣмъ мы должны приписать одну и ту же температуру T, равную температурѣ оболочки. Другими словами, если функція $\psi(\lambda)$ изображаетъ распредѣленіе энергіи въ нормальномъ спектрѣ черной радіаціи при нѣкоторой опредѣленной температурѣ T, то мы должны положить

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \dots = T. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Только постоянные множители a_1, a_2,... будутъ, вообще говоря различны для различныхъ монохроматическихъ радіацій, но, оставаясь неизмѣнными при переходѣ отъ одной температуры къ другой, они могутъ зависѣть только отъ параметра $z = \lambda T$, характеризующаго каждую монохроматическую радіацію и, по закону смѣщеній, также остающагося неизмѣннымъ при измѣненіи температуры. Если $\psi(\lambda)$ есть непрерывная функція λ, то всѣ a должны представлять собою частныя значенія дифференціаловъ вида $F(z)dz$, и для каждой опредѣленной температуры T полная энергія черной радіаціи въ единицѣ объема будетъ

$$\psi = \int_0^\infty \psi(\lambda, T)d\lambda = T^4 . \sum a = T^4 \int_0^\infty F(z)dz \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Для каждой отдѣльной длины волны [1]) вмѣсто ур. (31) получимъ:

$$\psi(\lambda, T)d\lambda = T^4 F(z)dz \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31 \text{ bis})$$

Такъ какъ по (30) для постоянной температуры $dz = Td\lambda$, то

$$\psi(\lambda, T) = T^5 . F(z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

или

$$\frac{\psi(\lambda, T)}{T^5} = F(z) = \text{Const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Мы видимъ, что изложенными выше разсужденіями изысканіе функціи двухъ перемѣнныхъ $\psi(\lambda, T)$ сводится къ изысканію функціи $F(z)$ одного только перемѣннаго.

Уравненія (34) и (35) заключаются уже въ первомъ мемуарѣ В. Вина [2]), но въ отличіе отъ самого «закона смѣщеній» мы будемъ называть это уравненіе уравненіемъ Тизена.

Ур. (28) и (35) на мой взглядъ никоимъ образомъ нельзя считать тожественными, какъ то обыкновенно дѣлаютъ: чтобы вывести одно изъ другого необходимо *допустить* примѣнимость закона Стéфана къ каждой отдѣльной монохроматической радіаціи. Примѣнимость эта теоретически никѣмъ не доказана.

Но уравненіе Тизена (35) имѣетъ громадное преимущество передъ закономъ смѣщеній В. Вина: оно можетъ быть непосредственно провѣрено опытомъ. Если извѣстно распредѣленіе энергіи въ спектрѣ черной радіаціи для к. н. одной температуры, то ур. (35) позволяетъ построить кривыя энергіи и для всѣхъ остальныхъ температуръ. На словахъ смыслъ этого уравненія лучше всего можетъ быть выраженъ слѣдующимъ образомъ: *Если мы будемъ сравнивать кривыя распредѣленія энергіи въ спектрѣ чернаго тѣла при раз-*

---

[1]) Въ этомъ-то переходѣ отъ равенства интеграловъ къ равенству подъинтегральныхъ дифференціаловъ и заключается, какъ мнѣ кажется, логическая ошибка В. Вина и его послѣдователей. Очевидно, что ко второй части ур. (31, bis) мы можемъ прибавить выраженіе

$$\Phi_1(T) \,.\, \Phi_2(z)dz,$$

гдѣ $\Phi_1(T)$ обозначаетъ совершенно произвольную конечную функцію температуры, а $\Phi_2(z)$ такую функцію (z), которая удовлетворяетъ условію

$$\int_0^\infty \Phi_2(z)dz = 0.$$

Законъ Стефана будетъ удовлетворенъ для полной радіаціи, отдѣльныя же монохроматическія радіаціи ему уже подчинены не будутъ.

[2]) W. Wien. Sitzber. d. Berl. Akad. 1893. VI.

личныхъ температурахъ и условимся въ разныхъ спектрахъ считать соотвѣтственными такія длины волнъ, которыя обратно пропорціональны температуръ, то ординаты соотвѣтственныхъ радіацій будутъ прямо пропорціональны пятой степени температуры.

Изъ этого возрастанія ординатъ увеличеніе, пропорціональное T^4,—обусловлено закономъ Стефана, а увеличеніе еще разъ пропорціональное T обусловлено тѣмъ, что при возрастаніи температуры соотвѣтственныя ординаты діаграммы между собою сближаются, а слѣдовательно должны быть увеличены въ томъ же отношеніи, чтобы одинаковыя количества энергіи изображались и одинаковыми площадями.

Приведенный законъ былъ провѣренъ многими весьма тщательными опытными изслѣдованіями Пашена, Луммера, Прингсгейма, Рубенса, Курльбаума и др. и до настоящаго времени въ предѣлахъ ошибокъ наблюденій *вполнѣ оправдался.* Онъ былъ подтвержденъ не только вычерчиваніемъ полныхъ спектральныхъ кривыхъ, но и провѣркою слѣдующихъ трехъ частныхъ законовъ, изъ него вытекающихъ. Такъ какъ всѣ соотвѣтственныя ординаты при измѣненіи температуры возрастаютъ въ одинаковомъ отношеніи, то очевидно и всѣ максимальныя ординаты будутъ между собою *соотвѣтственны*, и слѣдовательно, обозначая длину волны, соотвѣтствующую максимальной энергіи въ спектрѣ, чрезъ λ_m, самую же максимальную плотность черезъ ψ_m, получимъ:

I $$\lambda_m T = C_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

II $$\frac{\psi_m}{T^5} = C_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (37)$$

III $$\lambda_m \psi_m = K\psi \quad \ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

Первое изъ этихъ соотношеній было на основаніи нѣкоторыхъ, вообще недостаточныхъ опытныхъ данныхъ впервые высказано Беберомъ[1]) въ 1888 г., а затѣмъ выведено В. Виномъ изъ его закона смѣщеній въ 1893 г. Второе соотношеніе (37) всецѣло принадлежитъ В. Вину. Третье (ур. 38) было найдено мною на основаніи закона Максвелля еще въ 1887 г. Три постоянныя C_1, C_2 и K, входящія въ эти уравненія въ настоящее время извѣстны изъ опыта съ довольно значительною точностью; впрочемъ C_2 и K опредѣлены значительно менѣе точно чѣмъ C_1.

---

[1]) H. F. Weber. Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1888 p. 565.

Итакъ подводя итогъ нашему критическому изслѣдованію, мы можемъ сказать, что:

1) Теоретически доказана теорема В. Вина: «*Среднее* измѣненіе длины волны каждой монохроматической радіаціи, входящей въ составъ черной, при безконечно малыхъ измѣненіяхъ температуры обратно-пропорціонально послѣдней».

2) Провѣрено опытомъ уравненіе Тизена

$$\psi(\lambda) = T^5 \,.\, F(\lambda T).$$

Переходъ отъ перваго закона ко второму можетъ быть совершенъ лишь при помощи теоретически вовсе не обоснованнаго примѣненія закона Стефана къ каждой отдѣльной монохроматической радіаціи. Это примѣненіе повидимому оправдывается, а posteriori опытнымъ подтвержденіемъ ур. Тизена (35, 36, 37, 38), но строго говоря, такое примѣненіе закона Стефана можетъ быть лишь чисто формальнымъ, такъ какъ самыя монохроматическія радіаціи въ замкнутой черной радіаціи не имѣютъ реальнаго самостоятельнаго существованія.

Какъ бы то ни было, несомнѣнно, что при изысканіи закона распредѣленія энергіи въ спектрѣ черной радіаціи мы должны принимать во вниманіе какъ уравненіе (35), такъ и провѣренныя опытомъ соотношенія (36), (37) и (38). Для того, чтобы удовлетворить этимъ условіямъ, В. Винъ и замѣнилъ въ законѣ Максвелля мою подстановку (16), своею (17).

Считая недозволительнымъ примѣнять законъ Максвелля къ атомамъ твердаго тѣла, В. Винъ представляетъ себѣ въ качествѣ лучеиспускающаго тѣла нѣкоторый «идеальный» газъ, но идеальный не въ томъ смыслѣ, какой обыкновенно въ данномъ случаѣ придаютъ этому слову, а въ совершенно иномъ. Его «идеальный» газъ состоитъ изъ смѣси безчисленнаго множества различныхъ газовъ, подобранныхъ такимъ образомъ, чтобы вся смѣсь имѣла *конечную* лучеиспускательную и лучепоглощательную способность для всѣхъ длинъ волнъ, т. е. давала по существу *непрерывный* спектръ. Затѣмъ радіація испускаемая такимъ газомъ, дѣлается вполнѣ черною, тѣмъ, что его заключаютъ въ замкнутую вполнѣ зеркальную оболочку.

Для того, чтобы найти составъ этой черной радіаціи, В. Винъ допускаетъ, что плотность энергіи $\psi(\lambda, T)d\lambda$ для волнъ, заключающихся между λ и $\lambda + d\lambda$ пропорціональна:

1) числу (Максвелла) молекулъ, испускающихъ радіацію такого періода, т. е. величинѣ

$$v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv,$$

въ которой согласно ур. (17) v^2 слѣдуетъ замѣнить $\frac{k}{\lambda}$; α^2 какъ пропорціональную средней живой силѣ молекулъ положить равною температурѣ T;

2) нѣкоторой пока неизвѣстной функціи скорости v, а стало быть и длины волны λ. Эту функцію, въ которую В. Винъ включаетъ и множитель $\lambda^{\frac{7}{2}}$, получающійся при замѣнѣ dv чрезъ $d\lambda$, обозначимъ чрезъ $f(\lambda)$.

Такимъ образомъ В. Винъ находитъ:

$$\psi(\lambda,T)d\lambda = f(\lambda)\,.\,e^{-\frac{c}{T\lambda}}d\lambda \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (39)$$

Видъ функціи $f(\lambda)$ онъ опредѣляетъ изъ условія, что полная энергія должна удовлетворять закону Стефана:

$$\int_0^\infty f(\lambda)e\,.^{-\frac{T\lambda}{c}}\,d\lambda = \text{const. } T^4 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (40)$$

Пользуясь способомъ неопредѣленныхъ коэффиціентовъ, онъ разлагаетъ $f(\lambda)$ въ рядъ, интегрируетъ и находитъ

$$f(\lambda) = \frac{\text{const.}}{\lambda^5} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (41)$$

Слѣдовательно по В. Вину

$$\psi(\lambda,T) = \frac{C}{\lambda^5}e^{-\frac{c}{T\lambda}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (42)$$

Чтобы вмѣсто плотности монохроматической энергіи получить лучеиспускающую способность идеальнаго чернаго тѣла $e_{\lambda,T}$ намъ только нужно будетъ помножить эту величину на $\frac{V}{4}$, гдѣ $V=$ скорость свѣта.

Очевидно, что законъ распредѣленія В. Вина удовлетворяетъ уравненію Тизена (35), такъ какъ по (42)

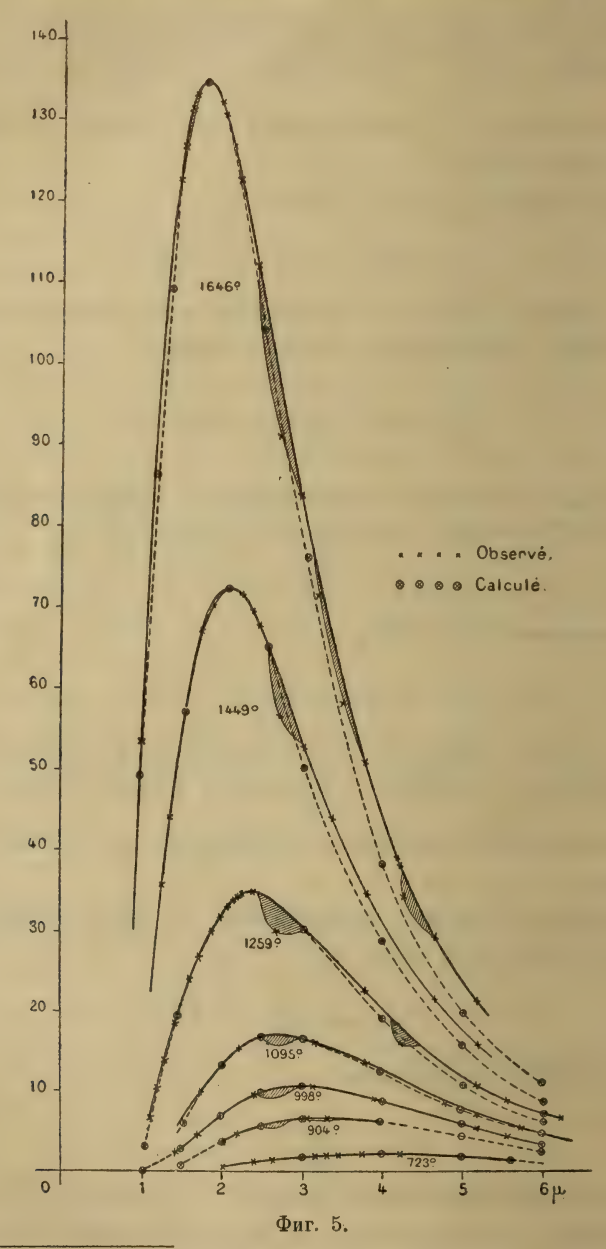
$$\frac{\psi(\lambda,T)}{T^5} = \frac{C}{\lambda^5 T^5}\cdot e^{-\frac{c}{\lambda T}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (43)$$

т. е. по прежнему обозначенію:

$$F(z) = \frac{C}{z^5}\,e^{-\frac{c}{z}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (44)$$

Изъ этого непосредственно слѣдуетъ, что законъ (42) В. Вина удовлетворяетъ и провѣреннымъ на опытѣ соотношеніямъ (36), (37) и (38).

На сколько точно результаты опытовъ согласуются съ уравненіемъ распредѣленія энергіи, даннымъ В. Виномъ, можно судить напр. по прилагаемой діаграммѣ (фиг. 5), заимствованной у Луммера [1]):



Фиг. 5.

[1]) Rapports, vol. II, p. 83 или Lummer u. Pringsheim. Verh. d. Deutsch Phys. Ges. 1899, p. 217.

Температура «чернаго тѣла» измѣнялась въ предѣлахъ болѣе 1000 градусовъ отъ 621° до 1646° по абсолютной шкалѣ. Сплошныя кривыя представляютъ результаты измѣреній Луммера и Прингсгейма, пунктированныя—энергію вычисленную по ур. (42) В. Вина. Заштрихованныя площадки представляютъ энергію, поглощенную въ полосахъ водяныхъ паровъ и углекислоты.

Нижеслѣдующая табличка, заимствованная у Луммера[1]) даетъ для тѣхъ же температуръ числовыя значенія λ_m и E_m, а также произведеній

$$A = \lambda_m T;\ B = E_m \cdot T^{-5}.$$

Помѣщенныя въ шестомъ столбцѣ температуры, вычисленныя по среднему значенію B, какъ видно лишь очень мало отличаются отъ температуръ, непосредственно измѣренныхъ, помѣщенныхъ въ первомъ столбцѣ.

Т а б л и ц а I.

Абсол. темп.	λ_m	E_m	$A=\lambda_m.T$	$B=E_m.T^{-5}$	$T=\sqrt[5]{E_m/B\ \text{средн.}}$	Diff.
1646°	1,78	270,6	2928	$2246 \cdot 10^{-17}$	1653,5°	+7,50°
1460,4	2,04	145,0	2979	$2184 \cdot 10^{-17}$	1460,0	−0,4
1259,0	2,35	68,8	2959	$2176 \cdot 10^{-17}$	1257,5	−1,5
1094,5	2,71	34,0	2966	$2164 \cdot 10^{-17}$	1092,3	−2,2
998,5	2,96	21,50	2956	$2166 \cdot 10^{-17}$	996,5	−2,0
908,5	3,28	13,66	2980	$2208 \cdot 10^{-17}$	910,1	+1,6
723	4,08	4,28	2950	$2166 \cdot 10^{-17}$	721,5	−1,5
621,2	4,53	2,026	2814	$2190 \cdot 10^{-17}$	621,3	+0,1
			Среднее = 2940	$2188 \cdot 10^{-17}$		

Согласіе спектральной формулы В. Вина съ наблюденіями слѣдуетъ считать весьма удовлетворительнымъ, въ особенности, если принять во вниманіе ея относительную простоту и все громадное разнообразіе явленій и величинъ, которыя она обнимаетъ.

Однако новѣйшія и болѣе точныя экспериментальныя изслѣдованія Луммера и Прингсгейма, Рубенса и Курльбаума, Бекманна и наконецъ Пашена обнаружили систематическія уклоненія отъ ура-

[1]) Lummer и Pringsheim. l. c. p. 218.

вненія В. Вина въ особенности для тѣхъ монохроматическихъ радіацій, которыя соотвѣтствуютъ очень большимъ значеніямъ произведенія λT.

При высокихъ температурахъ для большихъ длинъ волнъ всегда получаются нѣсколько бо̀льшія значенія энергіи, чѣмъ какія указываются формулою В. Вина. Это въ незначительной степени замѣтно уже и на фиг. 5.

О мѣрѣ нестройности.

Нѣсколько иначе вопросъ о распредѣленіи спектральной энергіи въ радіаціи чернаго тѣла рѣшается М. Планкомъ. Но для того, чтобы понять его умозаключенія и отнестись къ нимъ критически, намъ необходимо предварительно вспомнить, какъ Больцманнъ устанавливаетъ «мѣру нестройности системы», и какова связь этой величины съ энтропіею [1]).

Вообразимъ себѣ Максвелловскаго демона—существо, могущее отличать и прослѣдить всѣ отдѣльные атомы и отдѣльныя свѣтовыя волны въ ихъ перемѣщеніяхъ и измѣненіяхъ. Для такого существа, конечно, никакой *нестройности*, ни второго закона термодинамики нѣтъ. Для него все въ точности опредѣляется механическими или электромагнитными дифференціальными уравненіями, всѣ процессы являются обратимыми, и два состоянія системы являются уже различными, если, напримѣръ, два однородныхъ атома, *имѣющіе различныя скорости*, обмѣняются этими скоростями. Съ физической точки зрѣнія, т. е. для насъ, такіе два состоянія системы совершенно не различимы, вполнѣ тожественны. Состоянія, различимыя для Максвелловскаго демона, будемъ называть «*механически отличными*», состоянія же различимыя для насъ (при идеально точныхъ приборахъ) будемъ называть «*физически* отличными». Очевидно, что все число возможныхъ «механически-отличныхъ» состояній системы несравненно больше, чѣмъ число возможныхъ «физически-отличныхъ» состояній. Всякія два физически-отличныя состоянія, конечно, будутъ и механически-отличны, но не наоборотъ.

---

[1]) L. Boltzmann.» Ueber die Beziehung zwischen d. zweiten Hauptzatze und d. Wahrscheinlichkeitsrechnuug, respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht. Sitzber. d. Wiener Akad. 76. II p. 373—435. 1877.

Больцманнъ полагаетъ, что въ «*нестройной*» системѣ всѣ механически-отличныя состоянія *равно-вѣроятны*, т. е. каждое отдѣльное механически-опредѣленное состояніе можетъ встрѣчаться одинаково часто. Но разъ это такъ, то вѣроятность какого-нибудь опредѣленнаго физически-отличнаго состоянія очевидно будетъ пропорціональна числу всѣхъ механически-опредѣленныхъ состояній, которыя совмѣщаются въ *этомъ* одномъ физическомъ состояніи, т. е. которыхъ мы отличить одно отъ другого не можемъ. Въ извѣстныхъ теоретическихъ предположеніяхъ мы можемъ найти это число. Оказывается, что чѣмъ сложнѣе система, и чѣмъ болѣе *нестройно* ея состояніе, тѣмъ большее число механически-отличныхъ состояній будетъ совмѣщаться въ одномъ и томъ же физическомъ состояніи.

Для того чтобы найти ту функцію координатъ и скоростей, которая можетъ такимъ образомъ выражать мѣру нестройности состоянія системы, намъ необходимо, какъ показалъ Больцманнъ, поставить рѣшеніе задачи временно въ такія условія, чтобы число всѣхъ возможныхъ механически отличныхъ состояній не было безконечно велико. Необходимо ограничить число возможныхъ координатъ и скоростей, введя вмѣсто безконечно разнообразнаго ряда непрерывно-измѣняющихся величинъ конечное число прерывно измѣняющихся значеній, но имѣя въ виду затѣмъ переходомъ къ предѣлу устранить это ограниченіе.

Ради наглядности разсмотримъ сначала простой примѣръ, данный самимъ Больцманномъ. Положимъ, что мы имѣемъ только 7 одинаковыхъ молекулъ, и что эти молекулы могутъ получать только слѣдующія 8 различныхъ значеній кинетической энергіи

$$0,\ 1\varepsilon,\ 2\varepsilon,\ 3\varepsilon,\ 4\varepsilon,\ 5\varepsilon,\ 6\varepsilon,\ 7\varepsilon,$$

гдѣ ε означаетъ небольшой постоянный «элементъ энергій». При этомъ общая сумма энергіи всѣхъ молекулъ должна оставаться постоянною и, положимъ, $= 7\varepsilon$.

Максвелловскій демонъ будетъ въ состояніи индивидуально различать каждую молекулу и, какую именно она имѣетъ энергію, мы же будемъ только въ состояніи судить о томъ, какова общая сумма энергіи (всѣ случаи, когда $\Sigma\varepsilon$ не равно 7ε, мы отбрасываемъ), и о томъ, *сколько* молекулъ обладаютъ данною энергіею.

Слѣдовательно, для насъ въ данномъ случаѣ различимы только 15 распредѣленій или «физическихъ состояній» эти распредѣленія приведены всѣ во второмъ столбцѣ слѣдующей таблицы:

Таблица II.

№	1234567	P
1	0000007	7
2	0000016	42
3	0000025	42
4	0000034	42
5	0000115	105
6	0000124	210
7	0000133	105
8	0000223	105
9	0001114	140
10	0001123	420
11	0001222	140
12	0011113	105
13	0011122	210
14	0111112	42
15	1111111	1

$$P = \frac{n!}{w_0!\, w_1!\, w_2! \ldots}$$

$$\frac{7!}{4!} = 5.6.7 = 210$$

$$\frac{7!}{3!\; 2!} = 420.$$

Но Максвелловскій демонъ въ каждомъ изъ нашихъ 15 распредѣленій будетъ различать еще бо́льшее или меньшее число «комплексій», число которыхъ равно числу возможныхъ *перестановокъ* изъ 7 элементовъ, изъ которыхъ нѣкоторые могутъ быть равны. Числа этихъ перестановокъ помѣщены въ третьей графѣ подъ P. Какъ видимъ число P имѣетъ рѣзкій максимумъ $= 420$ для распредѣленія подъ № 10. Слѣдовательно, состояніе, изображаемое № 10, является «наиболѣе вѣроятнымъ». Наименѣе же вѣроятнымъ является вполнѣ равномѣрное распредѣленіе подъ № 15, когда всѣ молекулы имѣютъ въ точности одинаковыя энергіи.

Если вмѣсто 7 имѣется очень большое число молекулъ n, и изъ нихъ въ нѣкоторомъ опредѣленномъ физическомъ состояніи системы

w_0 имѣютъ энергію $= 0$
w_1 » » $= \varepsilon$
w_2 » » $= 2\varepsilon$
w_3 » » $= 3\varepsilon$
. . . .
w_p » » $= p\varepsilon$

то для этого распредѣленія энергіи число «механически отличныхъ» комплексій будетъ [1])

$$P = \frac{n!}{(w_0)\,!\,(w_1)\,!\,.\;.\;.\,(w_p)\,!} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (45)$$

[1]) Подъ $n!$, какъ извѣстно, разумѣется произведеніе всѣхъ чиселъ отъ 1 до n, включительно.

Чтобы найти наиболѣе вѣроятное распредѣленіе, мы должны искать, какія значенія w_0 w_1, w_2 . . и т. д. обращаютъ P въ максимумъ при слѣдующихъ двухъ условіяхъ

$$w_0 + w_1 + w_2 + \ldots . w_p = n \quad \ldots . \quad (46)$$

и

$$w_1\varepsilon + 2 w_2 \varepsilon + 3w_3\varepsilon + \ldots p w_p \varepsilon = const = L, \quad \ldots \quad (47)$$

такъ какъ общее число молекулъ n и полная ихъ энергія L должны оставаться постоянными.

Чѣмъ больше число n, тѣмъ рѣзче выступаетъ максимумъ, соотвѣтствующій наиболѣе нестройному распредѣленію, т. е. наиболѣе вѣроятному состоянію. Такъ какъ числитель $n!$ есть величина постоянная, то задача сводится къ изысканію минимума знаменателя.

Но по формулѣ Стирлинга

$$1.\ 2.\ 3.\ 4.\ \ldots\ldots n = \sqrt{2n\pi}.\left(\frac{n}{e}\right)^n . e^{\frac{1}{12n} - \frac{\rho}{192n^3}} \quad . \quad (48)$$

При сколько нибудь значительномъ n послѣдній множитель этого выраженія можно принять равнымъ 1. Въ первомъ приближеніи, какъ доказалъ Больцманнъ, вмѣсто каждаго произведенія $(w)!$ можно подставить $2\pi\left(\frac{w}{e}\right)^w$.

Если затѣмъ еще вмѣсто минимума самого знаменателя искать минимумъ *его логариѳма*, то окажется, что намъ придется опредѣлить минимумъ выраженія

$$M = w_0 \ log w_0 + w_1 log w_1 + w_2 \ log w_2 + \ldots . \quad (49)$$

$$\text{или } M = \Sigma w log w$$

при условіяхъ (46) и (47).

При непрерывномъ переходѣ значеній живыхъ силъ x, число молекулъ, для которыхъ энергія заключается между x и $x + dx$, можно обозначить чрезъ $f(x)dx$, и знакъ суммы замѣнится интеграломъ. Приходится искать минимумъ выраженія

$$M' = \int_0^\infty f(x).\ log\ f(x)\, dx \ \ldots\ldots . \quad (50)$$

при условіяхъ

$$n = \int_0^\infty f(x)\ dx$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (51)$$

$$L = \int_0^\infty x.f(x)dx.$$

Наконецъ, если рѣшать дѣйствительную задачу, напримѣръ относительно одноатомнаго газа, то слѣдуетъ принять во вниманіе какъ распредѣленіе составляющихъ скоростей u, v, w, такъ и распредѣленіе самихъ молекулъ въ пространствѣ. Обозначимъ чрезъ $f(x, y, z, u, v, w)\, dxdydzdudvdw$ число всѣхъ молекулъ, для которыхъ координаты имѣютъ значенія между x и $x + dx$, y и $y + dy$, z и $z + dz$ и скорости значенія между u и $u + du$, v и $v + dv$, w и $w + dw$. Тогда мѣра вѣроятности состоянія [1]) будетъ дана выраженіемъ:

$$\Omega = -\int\int\int\int\int\int f(x,y,z,u,v,w) \log f(x,y,z,u,v,w) dxdydzdudvdw \;.$$

въ которомъ интеграцію по составляющимъ скоростей слѣдуетъ распространить отъ $-\infty$ до $+\infty$, а относительно координатъ — на весь сосудъ, занимаемый газомъ.

Если вставить въ это выраженіе значеніе $f(x,y...)$, даваемое для состоянія теплового равновѣсія закономъ Максвелля [2])

$$f(x,y,z,u,v,w) = \frac{N}{V\left(\frac{4\pi T}{3m}\right)^{\frac{3}{2}}} . e^{-\frac{3m}{4T}(u^2+v^2+w^2)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (52)$$

то «мѣра перемѣстимости» Ω приметъ значеніе

$$\Omega = \frac{3N}{2} + N\log\left[V\left(\frac{4\pi T}{3m}\right)^{\frac{3}{2}}\right] - NlN \;, \quad . \; . \; . \quad (53)$$

которое лишь на постоянный множитель и постоянное слагаемое отличается отъ *энтропіи*. Въ самомъ дѣлѣ для идеальнаго газа имѣемъ

$$pV = \frac{2N}{3} T$$

$$dQ = NdT + pdV$$

а слѣдовательно энтропія

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{2}{3} N . \log (VT^{\frac{3}{2}}) + C \quad . \; . \; . \; . \quad (54)$$

Такъ какъ нашему изслѣдованію доступны лишь *измѣненія* величины энтропіи, то постоянныя слагаемыя можемъ отбросить и положить

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{2}{3} \Omega \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (55)$$

---

[1]) т. наз. «Permutabilitätsmaass» Больцманна.

[2]) Здѣсь V обозначаетъ объемъ газа, p—давленіе, N—общее число молекулъ, T—среднюю живую силу одной молекулы, m—массу одной молекулы.

т. е. энтропія газа равна $\frac{2}{3}$ его «мѣры перемѣстимости», т. е. логариѳма «вѣроятности его состоянія». Впрочемъ, если мы подъ T будемъ разумѣть не среднюю живую силу одной молекулы $\frac{\overline{mv^2}}{2}$ а абсолютную температуру *(измѣряемую)*, то этотъ коэффиціентъ пропорціональности ($\frac{2}{3}$) придется замѣнить другимъ. Въ самомъ дѣлѣ, для одной граммъ-молекулы газа

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{\overline{mv^2}}{2} = RT,$$

гдѣ R — такъ называемая газовая постоянная ($8{,}31.10^7$); N — число физическихъ молекулъ, заключающихся въ одной граммъ-молекулѣ. Слѣдовательно

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} T\ ,$$

каковою величиною и придется замѣнить T въ ур. (55). Получимъ энтропію измѣряемую:

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{R}{N}\,\Omega \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (55')$$

Если бы мы за мѣру нестройности приняли самую вѣроятность состоянія, а не ея логариѳмъ, то такая мѣра не обладала бы свойствомъ аддитивности, такъ какъ вѣроятность состоянія сложной системы равна произведенію вѣроятностей состояній отдѣльныхъ ея частей, а не суммѣ ихъ. Лишь по переходѣ къ логариѳму Больцманну удалось установить пропорціональность между «мѣрою перемѣстимости» и энтропіею.

Такимъ образомъ въ изслѣдованіяхъ Больцманна принципъ «увеличенія энтропіи» находитъ свое механическое объясненіе въ стремленіи нестройныхъ системъ переходить отъ менѣе вѣроятныхъ состояній къ болѣе вѣроятнымъ. Тепловое равновѣсіе бываетъ достигнуто тогда, когда система придетъ въ такое физическое состояніе, которое соотвѣтствуетъ наибольшему, возможному при данныхъ условіяхъ, числу различныхъ, но неразличныхъ для насъ, «механическихъ» состояній. Фактическая невозможность процессовъ, противорѣчащихъ второму закону, сводится къ очень малой вѣроятности такихъ процессовъ.

Однако, несмотря на всю важность вкратцѣ приведенныхъ изслѣдованій Больцманна, понятіе о «мѣрѣ перемѣстимости» нельзя во всѣхъ случаяхъ отожествлятъ съ энтропіею. Понятіе объ энтропіи создалось и выросло на чисто термодинамической почвѣ и совершенно независимо отъ какихъ бы то не было конкретныхъ механическихъ

представленій или кинетическихъ гипотезъ. Для вычисленія «мѣры перемѣстимости» мы въ такой гипотезѣ нуждаемся. Съ другой стороны мѣру перемѣстимости мы можемъ вычислять для всякихъ состояній системы, хотя-бы и весьма далекихъ отъ теплового равновѣсія, т. е. и для такихъ состояній, въ которыхъ тѣло не имѣетъ ни опредѣленной температуры, ни опредѣленной энтропіи.

Очевидно также, что «мѣру перемѣстимости» мы можемъ вычислять не только для механическихъ системъ, состоящихъ изъ движущихся атомовъ и молекулъ, но и для *электромагнитныхъ* системъ, состоящихъ изъ многочисленныхъ резонаторовъ и нестройно распредѣленныхъ электромагнитныхъ волнъ. Если мы вѣрно выберемъ равновѣроятные интервалы значеній различныхъ параметровъ, то подобная функція дѣйствительно можетъ намъ служить мѣрою нестройности радіаціи, т. е. ряда электромагнитныхъ возмущеній.

Теорія Планка.

Въ первыхъ мемуарахъ, посвященныхъ термодинамикѣ радіаціи [1]). Планкъ, исходя изъ уравненій электромагнитныхъ колебаній, разсматриваетъусловія нестройности прямолинейнаго луча и радіацію, удовлетворяющую формулированнымъ имъ условіямъ, называетъ «естественною» (Natürliche Strahlung). Далѣе Планкъ представляетъ себѣ замкнутое пространство, наполненное нестройною разсѣянною радіаціею, и въ это пространство помѣщаетъ очень большое число идеальныхъ электрическихъ резонаторовъ, настолько удаленныхъ одинъ отъ другого, что они непосредственно не могутъ дѣйствовать другъ на друга. Каждый резонаторъ принимаетъ нѣкоторое «среднее» колебательное состояніе, зависящее только отъ интенсивности падающей на него радіаціи его собственнаго періода. Для каждаго періода монохроматическихъ колебаній, входящихъ въ составъ нестройной радіаціи, Планкъ предполагаетъ существованіе большого числа независимыхъ резонаторовъ того же періода. Онъ допускаетъ, что уже внутри каждой такой системы, состоящей изъ резонаторовъ и электромагнитныхъ волнъ *одного* только періода, несмотря на очень частыя и неправильныя измѣненія фазъ, амплитудъ, азимутовъ поляризаціи и направленія лучей, устанавливается нѣкоторое нестройное стаціонарное состояніе, обусловленное постоянствомъ полной энергіи даннаго періода.

---

[1]) M. Planck. Irreversible Strahlungsvorgänge. Drude's Ann. 1 p. 69. Entropie und Temperatur strahlender Wärme Dr. Ann. 1 p. 719. 1900.

На почвѣ такихъ гипотезъ Планкъ разработалъ двѣ теоріи. Въ первой онъ произвольно опредѣляетъ видъ функціи, изображающей энтропію резонатора въ полѣ нестройной радіаціи, и приходитъ къ формулѣ распредѣленія энергіи, данной В. Виномъ (см. выше ур. 44). Отъ этой теоріи Планкъ теперь самъ отказался. Во второй теоріи Планкъ связываетъ выводъ функціи, изображающей энтропію, съ вышеизложенными идеями Больцманна и приходитъ къ новой формулѣ распредѣленія энергіи. Только на этой второй теоріи Планка я и позволю себѣ остановить Ваше вниманіе.

Для вывода своей спектральной формулы Планкъ заимствуетъ изъ электромагнитной теоріи въ сущности только одно весьма простое уравненіе.

Именно оказывается, что средняя энергія U каждаго стаціонарно колеблющагося резонатора равна

$$U = \lambda^2 . K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

гдѣ λ обозначаетъ длину волны, соотвѣтствующей резонатору, $K =$ интенсивность монохроматическаго прямолинейно поляризованнаго луча того же періода, входящаго въ составъ нестройной радіаціи. Смыслъ этого уравненія приблизительно тотъ, что каждый резонаторъ, если измѣрить его колебанія за достаточно продолжительное время, является какъ бы измѣрителемъ средней энергіи колебаній того же періода въ окружающей средѣ. Коэффеціентъ пропорціональности $= \lambda^2$ и показываетъ, что резонаторъ перехватываетъ изъ окружающей среды количество энергіи, пропорціональное квадрату длины волны, имъ испускаемой, или, что то же, квадрату своихъ линейныхъ размѣровъ.

Если черезъ η обозначимъ интенсивность не поляризованной радіаціи въ извѣстномъ направленіи, то, какъ извѣстно, $\eta = 2\ K$, и объемная плотность лучистой энергіи числа колебаній ν въ діэлектрической средѣ будетъ

$$\psi_\nu = \frac{4\pi\eta}{c} = \frac{8\pi K}{c} = \frac{8\pi}{c\lambda^2} U = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U \ , \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

гдѣ черезъ c обозначена скорость распространенія волнъ длины λ въ данной средѣ.

Итакъ, плотность энергіи каждой монохроматической радіаціи пропорціональна средней энергіи помѣщеннаго въ нее элементарнаго резонатора того же періода. Это положеніе почти само по себѣ непосредственно очевидно и могло бы быть разсматриваемо какъ слѣдствіе принципа суперпозиціи. Приложеніе электромагнитной

теоріи выразилось лишь въ томъ, что она позволила точно опредѣлить величину коэффиціента пропорціональности.

Планкъ, очевидно, допускаетъ, что нестройность электромагнитныхъ возмущеній въ замкнутой радіаціи настолько велика, что максимумъ нестройности въ распредѣленіи амплитудъ и фазъ всегда достигается уже и для *одного* резонатора, если только разсматривать его колебанія за достаточно долгій промежутокъ времени. Вслѣдствіе этого мѣра нестройности этихъ колебаній будетъ всегда имѣть значеніе максимальное (для данной энергіи) и энтропія резонатора S будетъ функціею одной лишь его средней энергіи U. При этомъ, по Планку, въ постоянные параметры этой функціи можетъ входить періодъ резонатора, но не его коэффиціентъ затуханія, что также выводится изъ электромагнитной теоріи. Главная задача, преслѣдуемая Планкомъ, и заключается въ опредѣленіи вида этой функціи [1]). Для этого онъ пользуется съ одной стороны резюмированными выше изслѣдованіями Больцманна, съ другой—закономъ смѣщеній В. Вина во второй его формѣ. Планкъ совершенно справедливо полагаетъ, что распредѣленіе энергіи одного и того же резонатора *во времени* будетъ совершенно также нестройно, какъ и распредѣленіе энергіи *въ пространствѣ* между очень многими одинаковыми, но независимыми другъ отъ друга резонаторами за нѣкоторый короткій промежутокъ времени. Такимъ образомъ введеніе очень многихъ одинаковыхъ резонаторовъ для каждой длины волны у Планка не есть необходимое физическое допущеніе, а лишь искусственный пріемъ вычисленія. Мнѣ кажется, что совершенно тѣ же результаты можно было бы получить, разсматривая вмѣсто N резонаторовъ лишь одинъ резонаторъ въ теченіе N послѣдовательныхъ промежутковъ времени и составляя выраженіе «мѣры перемѣстимости» для нестройнаго распредѣленія энергіи резонатора между этими N элементами времени. На желательность подобнаго упрощенія вывода Планка указываетъ и В. Винъ [2]).

Какъ бы то ни было, слѣдуя Планку, вообразимъ себѣ, что мы имѣемъ N одинаковыхъ резонаторовъ, находящихся на такихъ разстояніяхъ, что они не могутъ непосредственно вліять другъ на друга.

Если средняя энергія одного резонатора есть U, то полная энергія всѣхъ резонаторовъ будетъ

$$U_N = NU \quad \ldots\ldots\ldots \quad (58)$$

---

[1]) M. Planck. Drude's Ann. 4 p. 553—563. 1901.

[2]) Rapports. Congr. Intern. 1900. 2 p. 40.

Если энтропія одного резонатора есть S, то энтропія всѣхъ резонаторовъ будетъ

$$S_N = N.S \quad \ldots \ldots \ldots \quad (59)$$

Величина этой энтропіи опредѣляется мѣрою нестройности распредѣленія (въ каждое мгновеніе) всей энергіи U_N между отдѣльными резонаторами. Если два резонатора обмѣняются своими энергіями, то термодинамически состояніе всей системы этимъ вовсе не измѣнится; напротивъ съ электромагнитной точки зрѣнія два такихъ состоянія будутъ совершенно различны. Поэтому, согласно изслѣдованіямъ Больцманна мы можемъ считать мѣрою энтропіи S_N величину логариѳма числа всѣхъ возможныхъ электромагнитно—различимыхъ размѣщеній энергіи между нашими резонаторами.

Для того чтобы можно было примѣнить ученіе о соединеніяхъ допустимъ, что вся наша энергія U_N состоитъ изъ очень большаго числа P далѣе недѣлимыхъ элементовъ энергіи ε, т. е. положимъ

$$U_N = P.\varepsilon \quad \ldots \ldots \ldots \quad (60)$$

Одно изъ возможныхъ размѣщеній энергіи получимъ, если возьмемъ P буквъ ε и $N-1$ нулей и напишемъ рядъ:

$$\overset{1}{\longleftrightarrow} \quad \overset{2}{\longleftrightarrow} \quad \overset{3}{\longleftrightarrow} \quad \overset{4}{\longleftarrow}$$

$$\varepsilon\,\varepsilon\,\varepsilon\,\varepsilon\; 0\; \varepsilon\,\varepsilon\,\varepsilon\; 0\; \varepsilon\,\varepsilon\,\varepsilon\,\varepsilon \ldots\ldots \varepsilon\; 0\; \varepsilon\,\varepsilon \ldots\ldots\ldots$$

Число ε, заключенныхъ между началомъ строки и первымъ нулемъ, будетъ изображать энергію перваго резонатора, между первымъ и вторымъ нулями — энергію второго резонатора и т. д.

Очевидно, что число всѣхъ возможныхъ и различныхъ «комплексій» будетъ равно числу перестановокъ Q изъ $P+N-1$ элементовъ, изъ которыхъ съ одной стороны P, съ другой N равны между собою.

$$Q = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (61)$$

Какъ указано было выше, пользуясь формулою Стирлинга можно въ первомъ приближеніи положить

$$P! = P^P;$$

а слѣдовательно съ такимъ же грубымъ приближеніемъ

$$Q = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N . P^P} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (62)$$

Энтропія всѣхъ N резонаторовъ

$$S_N = \ddot{K}.\log Q \quad \ldots \ldots \ldots \quad (63)$$

$$= \ddot{K}[(N+P)\log(N+P) - N\log N - P\log P],$$

или, принимая во вниманіе (58) и (60),

$$S_N = \ddot{K}N\left\{\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right)\log\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right)-\frac{U}{\varepsilon}\log\frac{U}{\varepsilon}\right\} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63')$$

откуда по ур. (59) получаемъ энтропію одного резонатора

$$S = \ddot{K}\left\{\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right)\log\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right)-\frac{U}{\varepsilon}\log\frac{U}{\varepsilon}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

Это уравненіе и есть одна изъ формъ связи между энтропіею резонатора S и его среднею энергіею U.

Другую форму той же связи даетъ намъ законъ смѣщеній В. Вина.

По уравненію Тизена (34) [1]) мы имѣемъ

$$\psi_\lambda \, d\lambda = T^5 F(\lambda T) d\lambda.$$

Замѣняя независимую перемѣнную λ чрезъ число колебаній въ секунду ν, слѣдуетъ положить:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}; \; d\lambda = \frac{c}{\nu^2} d\nu;$$

тогда плотность радіаціи между ν и $\nu + d\nu$ будетъ

$$\psi_\nu \, d\nu = T^5 . \frac{c}{\nu^2} F\left(\frac{cT}{\nu}\right) d\nu, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

причемъ подъ c разумѣется скорость распространенія свѣта для даннаго періода.

Но по извѣстному закону Кирхгоффа-Клаузіуса плотность лучистой энергіи въ различныхъ средахъ прямо-пропорціональна кубу показателя преломленія, а слѣдовательно, обратно-пропорціональна кубу скорости свѣта. Поэтому мы должны положить

$$\psi_\nu = \frac{T^5}{c^3 . \nu^2} f\left(\frac{T}{\nu}\right) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

гдѣ $f\left(\frac{T}{\nu}\right)$ есть нѣкоторая новая функція, уже не зависящая отъ скорости свѣта c.

Умноживъ и раздѣливъ вторую часть (66) на ν^3 получимъ

$$\psi_\nu = \frac{\nu^3}{c^3} f_1\left(\frac{T}{\nu}\right) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

или

$$\psi_\nu . \lambda^3 = f_1\left(\frac{T}{\nu}\right); \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67')$$

гдѣ f_1 обозначаетъ нѣкоторую новую универсальную функцію, одинаковую для всѣхъ прозрачныхъ средъ. Количество нестройной лу-

[1]) См. выше стр. 176.

чистой энергіи опредѣленнаго періода, заключающееся въ кубѣ длины волны, для всѣхъ срединъ одинаково. Но ур. (57) дало намъ:

$$\psi_\nu \lambda^3 = 8\pi \frac{U}{\nu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

Сравнивая (67′) и (68) мы видимъ, что

$$T = \nu . \varphi \left(\frac{U}{\nu}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

въ этомъ уравненіи φ обозначаетъ опять нѣкоторую новую функцію; оно вовсе не содержитъ скорости свѣта или длины волны.

Съ другой стороны по второму закону термодинамики

$$dS = \frac{dU}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (70)$$

Подставляя выраженіе (69) въ ур. (70) и интегрируя, найдемъ

$$S = \Phi \left(\frac{U}{\nu}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (71)$$

т. е. энтропія монохроматическаго резонатора есть функція его средней энергіи, раздѣленной на число колебаній въ секунду. Это уравненіе Планкъ считаетъ наиболѣе простымъ выраженіемъ закона смѣщеній В. Вина.

Сравнивая выраженія (64) и (71) находимъ, что элементъ энергіи ε долженъ быть прямо-пропорціоналенъ числу колебаній ν:

$$\varepsilon = h\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (72)$$

Это, какъ мнѣ кажется, одно изъ наиболѣе любопытныхъ заключеній теоріи Планка. Хотя это заключеніе вполнѣ логично вытекаетъ изъ всего предыдущаго, тѣмъ не менѣе физическій смыслъ его представляется мнѣ еще далеко не достаточно выясненнымъ.

Вставляя значеніе (72) въ ур. (64), получаемъ окончательное выраженіе энтропіи резонатора

$$S = k\left\{\left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) \log \left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) - \frac{U}{h\nu} \log \frac{U}{h\nu}\right\} . \quad . \quad (73)$$

Въ этомъ уравненіи k и h, по выраженію Планка, суть «универсальныя постоянныя».

Дифференцируя (73) и сравнивая его съ (70), получимъ

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu} \cdot \log \left(1 + \frac{h\nu}{U}\right)$$

или

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (74)$$

Вставляя это выраженіе энергіи резонатора въ ур. (68), получимъ

$$\psi_\nu \lambda^3 = \frac{8\pi h}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (75)$$

или

$$\psi_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (76)$$

Наконецъ, замѣняя перемѣнное ν вновь перемѣннымъ λ, получаемъ:

$$\psi_\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (77)$$

— формулу Планка для распредѣленія энергіи въ нормальномъ спектрѣ идеально чернаго тѣла.

Умножая и дѣля эту формулу на $e^{\frac{ch}{k\lambda T}}$, находимъ

$$\psi_\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{ch}{k\lambda T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{ch}{k\lambda T}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (77')$$

Сравнивая это выраженіе съ (42), мы видимъ, что формула Планка отличается отъ спектральной формулы В. Вина только присоединеннымъ множителемъ

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{ch}{k\lambda T}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (78)$$

При малыхъ значеніяхъ произведенія λT выраженіе (78) мало отличается отъ единицы, и потому формула Планка въ этой области даетъ числа почти тожественныя съ формулою В. Вина.

Но при большихъ значеніяхъ произведенія λT множитель (78) возрастаетъ сильно, и поэтому формула Планка въ согласіи съ опытными данными даетъ бóльшія значенія энергіи, чѣмъ формула В. Вина. При возрастаніи температуры до безконечности формула Планка даетъ безконечно возрастающія плотности энергіи для каждой длины волны, между тѣмъ какъ по формулѣ Вина энергія каждой длины волны стремится къ нѣкоторому конечному предѣлу, равному

$$\psi_{\text{lim.}} = \frac{8\pi ch}{\lambda^5}.$$

По Вину, только полная энергія спектра стремится къ безконечности при неограниченномъ возрастаніи температуры, а не каждая монохроматическая составная часть ея. Въ этомъ заключается принципіальное различіе спектральныхъ формулъ Вина и Планка. Опытъ, повидимому, рѣшительно высказывается въ пользу формулы Планка, что особенно рельефно выступаетъ изъ разсмотрѣнія *изохроматическихъ* кривыхъ для длинныхъ волнъ, данныхъ Рубенсомъ и Курльбаумомъ.

Если мы, откладывая по оси абсциссъ длины волнъ, изображаемъ графически распредѣленіе энергіи въ спектрѣ при одной опредѣленной температурѣ, то мы получаемъ кривыя, примѣры которыхъ приведены выше, и которыя, слѣдуя Крова [1]), можно назвать «*изотермическими кривыми*» спектра. Напротивъ, если мы, оставляя длину волны и ширину щели постоянными, будемъ изслѣдовать зависимость монохроматической энергіи отъ температуры, мы получимъ такъ называемыя «*изохроматическія*» *линіи* (Никольса).

Если въ ур. (77) разсматривать λ, T и ψ_λ какъ координаты нѣкоторой точки въ пространствѣ, то это уравненіе изобразитъ намъ «спектральную поверхность» данной прозрачной среды, во многихъ отношеніяхъ представляющую аналогію съ «термодинамическими поверхностями» вѣсомыхъ веществъ. Одни сѣченія этой поверхности будутъ «изотермическими линіями», другія — «изохроматическими». Наконецъ, если провести рядъ сѣченій, параллельныхъ плоскости (λ, T), то получимъ рядъ кривыхъ линій «равной плотности лучистой энергіи», аналогичныхъ «изопикнамъ».

На фиг. 6 по Рубенсу и Курльбауму [2]) изображены вычисленныя и наблюденныя изохроматическія кривыя для «остаточныхъ лучей кварца», главныя составляющія которыхъ имѣютъ длину волны

$$\lambda_1 = 8{,}50\ \mu \text{ и } \lambda_2 = 9{,}02\ \mu.$$

Мы видимъ, что формула В. Вина при низкихъ температурахъ (на черт. до 1000°) даетъ слишкомъ большія значенія энергіи, при высокихъ же—слишкомъ низкія. Формула лорда Рейли, которой мы не приводимъ, даетъ противоположныя уклоненія, а формула Планка почти на всемъ протяженіи очень близко подходитъ къ наблюденнымъ точкамъ, которыя обозначены кружками.

---

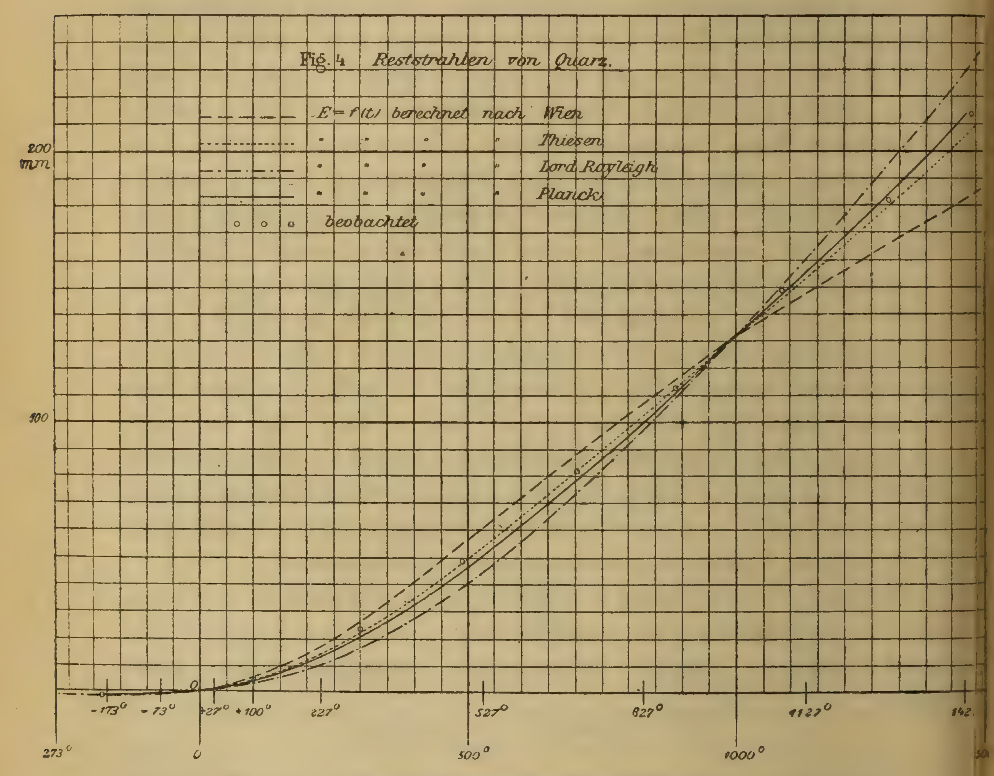
[1]) A. Crova, Ann. de Ch. et de Phys. [5] t. 19. p. 472.

[2]) Rubens u. Kurlbaum, Anw. d. Meth. d. Reststrahlen zur Prüfung. d. Strahlungsgesetzes. Drude's. Ann. **4**, p. 649—666. 1901.

На слѣдующей фиг. 7 изображены изохроматическія кривыя (вычисленныя и наблюденныя) для остаточныхъ лучей флуорита, которые, по изслѣдованіямъ Рубенса, имѣютъ длину волны

$$\lambda_1 = 24,0\ \mu \text{ и } \lambda_2 = 31,6\ \mu.$$

И здѣсь постоянныя формулъ опредѣлены такъ, чтобы вычисленныя данныя совпадали съ опытными при комнатной температурѣ (около 20° С) и при 1000° С. Здѣсь уклоненіе формулы В. Вина и

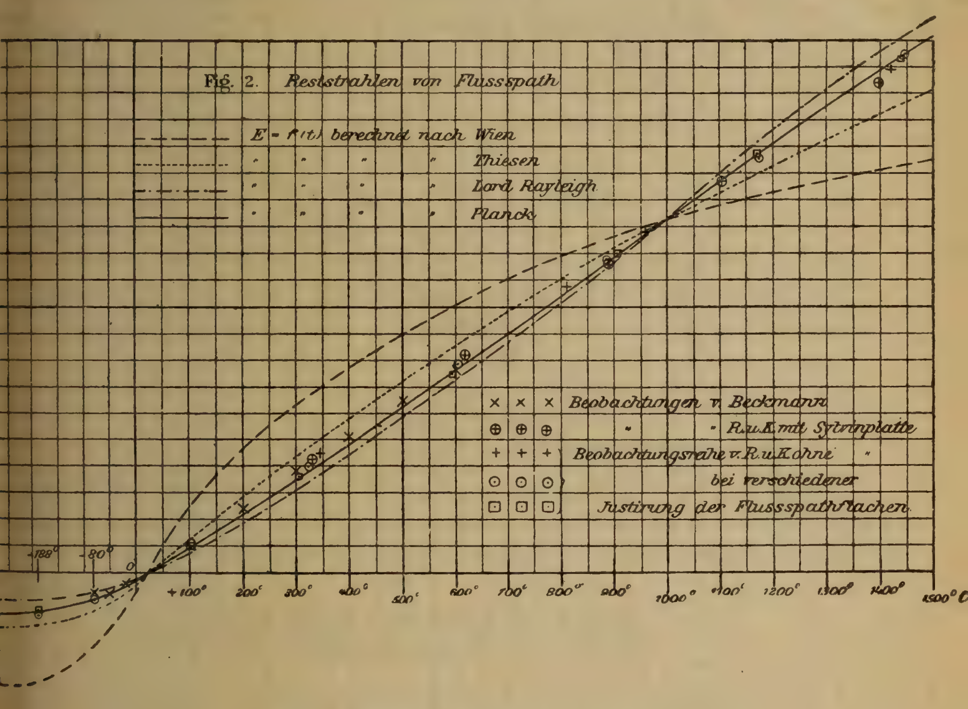


Фиг. 6. Остаточные лучи кварца.

совпаденіе съ опытомъ формулы Планка выступаютъ еще рѣзче. Притомъ слѣдуетъ замѣтить, что здѣсь изображена не одна серія наблюденныхъ величинъ, а нѣсколько различныхъ серій, полученныхъ въ разное время разными наблюдателями.

Точно такимъ же образомъ на фиг. 8 изображены изохроматическія линіи почти самыхъ длинныхъ досел҄ѣ изслѣдованныхъ тепловыхъ волнъ—остаточныхъ лучей каменной соли, для которыхъ среднее $\lambda = 51,2\ \mu$.

Здѣсь уже ясно видно, какъ кривая В. Вина при возрастаніи температуры постепенно приближается къ нѣкоторому конечному предѣлу, стремясь стать параллельною оси абсциссъ. Напротивъ, изохромата Планка, равно какъ и всѣ наблюденныя точки (при всѣхъ температурахъ выше температуры болометра) располагаются почти въ точности по прямой линіи, имѣющей рѣзко выраженный наклонъ къ осямъ. 4 серіи здѣсь изображенныхъ наблюденій получены съ 6-ью различными полыми радіаторами, замѣняющими идеально-черное тѣло.



Фиг. 7. Остаточные лучи флуорита.

Новѣйшія опытныя изслѣдованія Пашена также указываютъ на сравнительно бóльшую точность формулы Планка [1]).

Итакъ, мы видимъ, что лучеиспускательная способность идеально-чернаго тѣла по урр. (6) и (77) съ достаточнымъ для современнаго состоянія нашихъ знаній приближеніемъ изображается формулою:

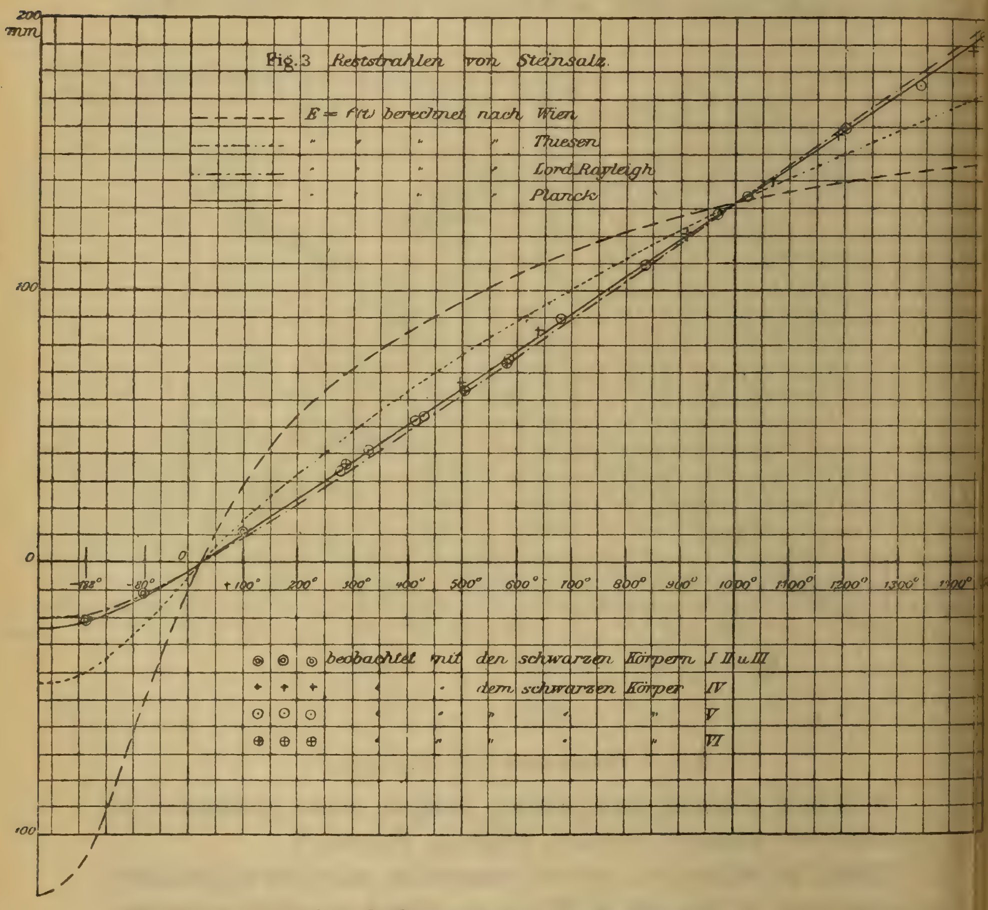
$$e_\lambda = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (79)$$

---

[1]) F. Paschen. Das Strahlungsgesetz d. schwarzen Körpers. Drude's. Ann. 4, p. 277—298. 1901.

Для опредѣленія двухъ постоянныхъ h и k, кромѣ скорости свѣта c, входящихъ въ эту формулу, Планкъ пользуется, во первыхъ, наблюденіями Курльбаума [1]), нашедшаго, что идеально черное тѣло, имѣющее 100° C, испускаетъ въ каждую секунду съ 1 кв. сантиметра къ оболочкѣ, имѣющей 0° C, количество энергіи

$$S_{100} - S_0 = 0{,}0731 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} = 7{,}31 \,.\, 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm.}^2\ \text{sec.}}, \quad \ldots \ldots \quad (80)$$



Фиг. 8. Остаточные лучи каменной соли.

съ другой стороны наблюденіями Луммера и Прингсгейма [2]), опредѣлившими изъ опыта значеніе произведенія $\lambda_m T$ въ воздухѣ:

$$\lambda_m T = 2940\ \mu.\ \text{град.} = 0{,}294\ \text{cm. grad.} \quad \ldots \quad (81)$$

[1]) F. Kurlbaum. Wied. Ann. 65, p. 759. 1898.

[2]) O. Lummer u. E. Pringsheim. Verh. d. D. Phys. Ges. 2, p. 176, 1900.

Изъ этихъ данныхъ, принимая $c = 3.10^{10}\ \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$, Планкъ находитъ

$$h = 6{,}55 \ . \ 10^{-27}\ \text{erg. sec.}$$
$$k = 1{,}346 \ . \ 10^{-16}\ \frac{\text{erg.}}{\text{grad.}} \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (82)$$

Далѣе Планкъ, сопоставляя полученное имъ выраженіе «электромагнитной энтропіи» съ выраженіемъ энтропіи газа, даннымъ Больцманномъ, дѣлаетъ весьма интересныя заключенія о массѣ молекулъ и атомовъ и о величинѣ заряда одного электрона. Не принимая на себя отвѣтственности за строгость этихъ его выводовъ, я всеже позволю себѣ вкратцѣ изложить ходъ его заключеній [1].

Планкъ представляетъ себѣ въ замкнутой оболочкѣ идеальный газъ и въ томъ же пространствѣ большое число элементарныхъ резонаторовъ, возбуждаемыхъ нестройною радіаціею и независимыхъ другъ отъ друга и отъ молекулъ газа.

Вслѣдствіе независимости двухъ процессовъ вѣроятность W состоянія всей сложной системы должна равняться произведенію вѣроятностей состоянія газа и совокупности резонаторовъ, какъ онѣ даны въ урр. (45) и (62):

$$W = P . Q \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (83)$$

т. е. быть пропорціональна общему числу всѣхъ возможныхъ размѣщеній какъ механической, такъ и электромагнитной энергіи. Съ другой стороны энтропія всей системы должна равняться суммѣ энтропій механической и электромагнитной. Поэтому на основаніи урр. (55′) и (63)

$$S = \frac{R}{N}\,\Omega + k\log.Q = \frac{R}{N}\log.P + k\log.Q \quad . \ . \ . \ . \quad (84)$$

Сравнивая эти выраженія съ вытекающимъ изъ (83)

$$S = g\log.W = g\log.P + g\log.Q\,, \quad . \ . \ . \ . \quad (85)$$

гдѣ чрезъ g обозначенъ нѣкоторый множитель пропорціональности, находимъ

$$g = k = \frac{R}{N} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (86)$$

т. е. множитель k есть не что иное, какъ отношеніе газовой постоянной R къ числу молекулъ N, заключающихся въ одной граммъ-молекулѣ.

---

[1]) M. Plank. Ueber die Elementarquanta der Materie und der Elektricität. Drude's Ann. 4. p. 564—566.

Такъ какъ газовая постоянная $R = 8{,}31.10^7$ извѣстна, а k опредѣлено въ ур. (82), то Планкъ на основанiи спектро-болометрическихъ наблюденiй вычисляетъ N и находитъ, что одинъ атомъ водорода вѣситъ $H = 1{,}64 \,.\, 10^{-24}$ грамма.

Изъ электрохимическихъ наблюденiй извѣстенъ зарядъ одного одно-атомнаго граммъ-iона. Дѣля этотъ зарядъ на вышеупомянутое число N, Планкъ находитъ зарядъ одного iона или электрона

$$э = 4{,}69 \,.\, 10^{-10} \text{ электростатическихъ единицъ.}$$

Такъ какъ точность этихъ чиселъ зависитъ отъ точности опредѣленiя постоянной лучеиспусканiя k, то Планкъ полагаетъ, что, если его теорiя вообще вѣрна, то вышеуказанный методъ опредѣленiя H и $э$ своею точностью значительно превосходитъ всѣ другiе, доселѣ предложенные. Впрочемъ, нетрудно видѣть, что порядокъ величинъ, получаемыхъ такимъ путемъ, таковъ же, какъ и чиселъ, выводимыхъ другими методами.

Указанныя вычисленiя Планка непосредственно приводятъ еще къ одному любопытному заключенiю, на которое самъ Планкъ почему-то не обращаетъ вниманiя. Если вставить данное въ (82) значенiе постоянной h въ ур. (72), то мы получимъ для каждаго цвѣта абсолютную величину тѣхъ элементовъ ε лучистой энергiи, которые въ среднемъ слѣдуетъ считать *стройными*. Такъ, для зеленаго цвѣта, имѣющаго $\nu = 6 \,.\, 10^{14}$ колебанiй въ секунду,

$$\varepsilon = h\nu = 6{,}55 \,.\, 10^{-27} \,.\, 6 \,.\, 10^{14} = 39 \,.\, 10^{-13} \text{ erg.}$$

Для краснаго цвѣта получатся меньшiе, для синяго — соотвѣтственно бóльшiе элементы стройной энергiи. Каждый изъ элементовъ такой величины мы, повидимому, должны представлять себѣ состоящимъ изъ правильныхъ монохроматическихъ и поляризованныхъ колебанiй. Раздѣлены они другъ отъ друга мгновенными неправильными измѣненiями фазы, амплитуды и азимута поляризацiи, обусловливающими собою нестройность всей электромагнитной энергiи. Необходимость допущенiя такихъ недѣлимыхъ и для каждаго перiода равныхъ между собою элементовъ стройной энергiи проливаетъ ясный свѣтъ на все построенiе теорiи Планка и вмѣстѣ съ тѣмъ указываетъ на ея значительную схематичность и условность.

Въ результатѣ всего нашего обзора мы можемъ сказать, что однозначность функцiи Кирхгоффа-Клаузiуса, теорема В. Вина и

законъ Стефана-Больцманна являются прочными пріобрѣтеніями науки, съ которыми всякая будущая теорія должна необходимо считаться. Законъ смѣщеній В. Вина также слѣдуетъ признать достаточно прочно установленнымъ, но физическій смыслъ его еще не достаточно выясненъ. Что же касается конкретной формы функціи Кирхгоффа, то въ настоящее время ее лучше всего изображаетъ формула Планка, но лишь будущее покажетъ, не есть-ли и она только новая степень приближенія, которую со временемъ постигнетъ та же судьба, какая постигла другія ранѣе предложенныя спектральныя формулы.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Работы особенно существенныя съ точки зрѣнія термодинамики радіаціи обозначены звѣздочкой *.

A. Изслѣдованія теоретическія и критическія.

1. *G. Kirchhoff.* Ueber den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme. Ges. Abh. p. 566—571; Berl. Akad. Ber. Dec. 1859.

*2. *G. Kirchhoff.* Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. Ges. Abh. p. 571—598. 1862.

*3. *R. Clausius.* Die Concentration von Wärme — und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung. Mech. Wärmeth. 3 Anfl. I Bd. p. 315—354; Pogg. Ann. **121** p. 1—44. 1864.

4. *G. Lundquist.* Ueber die Wärmevertheilung im Normalspectrum. (Mitgeth. aus d. Oefersigt af K. Vetensk. Acad. Handl. 1874 № 10). Pogg. Ann. **155** p. 146—155. 1875.

*5. *Bartoli.* Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore e sopra il radiometro di Crookes. Firenze 1876. Nuovo Cim. (3) **15** p. 193—202. 1884. Exner's. Rep. **21** p. 198. 1884.

*6. *L. Boltzmann.* Ueber eine von Hrn. Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze. Wied. Ann. **22** p. 31—39. 1884.

*7. *L. Boltzmann.* Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus

der electromagnetischen Lichttheorie. Wied. Ann. **22** p. 291—294. 1884.

8. *В. А. Михельсонъ.* Опытъ теоретическаго объясненія распредѣленія энергіи въ спектрѣ твердаго тѣла. Журн. Русск. Ф. Х. О. **19**, стр. 79—100. Извлеч. въ Journal de Phys. (2) **6** p. 467—479. 1887; Phil. Mag. (5) **25** p. 425—435. 1888.

9. — —. По поводу новѣйшихъ изслѣдованій, касающихся теоріи непрерывнаго спектра. Ж. Р. Ф.-Х. О. **21**, стр. 87—103. 1889.

10. *M. Gouy.* Sur le mouvement lumineux. Journ. de Phys. (2) **5** p. 354. 1886.

11. *Lord Rayleigh.* On the Character of the Complete Radiation at a given Temperature. Phil. Mag. **27** p. 460—469. 1889.

12. *Кн. Б. Голицынъ.* О лучистой энергіи. (Изслѣдованія по матем. физикѣ, ч. II), стр. 1—34. Москва 1893 и Wied. Ann. **47** p. 479—495. 1892.

13. *Ch.-Ed. Guillaume.* Note sur l'énergie vibratoire. Archives de Genève (3) **31** p. 121—132. 1894.

(Независимо отъ В. Вина и одновременно съ нимъ указываетъ на примѣнимость принципа Допплера).

*14. *Willy Wien.* Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie. Sitzungsber. d. Berl. Akad. 9 Febr. 1893 p. 55—62.

15. — —. Die obere Grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können; Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Wied. Ann. **49** p. 633—641. 1893.

*16. — —. Temperatur und Entropie der Strahlung Wied. Ann. **52** p. 132—165. 1894.

17. — —. Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers. Wied. Ann. **58** p. 662—669. 1896.

18. — —. Les lois théoriques du rayonnement. Rapports prés. au Congrès Internat. Paris 1900. Vol. II. p. 23—40.

19. — —. Zur Theorie der Strahlung schwarzer Körper. Kritisches. Drude's Ann. **3** p. 530—539. 1900.

20. — —. Zur Theorie der Strahlung; Bemerkung zur Kritik des Hrn. Planck. Drude's Ann. **4** p. 422—424. 1901.

---

*21. *L. Boltzmann.* Ueber die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mech. Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeits-

rechnung et. c. Sitzungsber. d. Wien. Akad. II. Abth. **76** p. 373—435. 1877.

22. *E. Budde.* Ueber integrirende Divisoren und Temperatur. Wied. Ann. **45** p. 751—758. 1892.

---

23. *Max Planck.* Ueber electrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden. Wied. Ann. **60** p. 577—599; 1897. Berl. Akad. 20 Febr. 1896.

24. — —. Notiz zur Theorie der Dämpfung electrischer Schwingungen. Wied. Ann. **63** p. 419—422. 1897.

25. — —. Ueber die von einem elliptisch schwingenden Jon emittirte und absorbirte Energie. Recueil jubilaire de H. A. Lorentz p. 164—174. 1900.

*26. — —. Ueber irreversible Strahlungsvorgänge. Drude's Ann. **1** p. 69—122; 1900, также Ber. d. Berl. Akad. 4 Feb., 8 Juli, 16 Dec. 1897; 7 Juli 1898 и 18 Mai 1899.

27*. — —. Entropie und Temperatur Strahlender Wärme Drude's Ann. **1** p. 719—737. 1900.

28. — —. Kritik zweier Sätze von W. Wien. Drude's Ann. **3** p. 764—766. 1900.

29. — —. Ein vermeintlicher Widerspruch des magnetooptischen Faraday Effectes mit der Thermodynamik. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **2** p. 206—210. 1900.

30. — —. Ueber eine Verbesserung d. W. Wien'schen Spectralgleichung. Verh. d. D. Phys. Ges. **2** p. 202—204. 1900.

31. — —. Zur Theorie des Gesetzes der Energievertheilung im Normalspectrum. Verh. d. D. Phys. Ges. **2** p. 237—245. 1900.

*32. — —. Ueber das Gesetz der Energievertheilung im Normalspectrum. Drude's Ann. **4** p. 553—563. 1901.

33. — —. Ueber die Elementarquanta der Materie und der Elektricität. Drude's Ann. **4** p. 564—566. 1901.

34. — —. Ueber irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag). Drude's Ann. **6** p. 818—831. 1901, также Ber. d. Berl. Akad. 9 Mai 1901. p. 544—555.

35. — —. Vereinfachte Ableitung der Schwingungsgesetze eines. linearen Resonators im stationär-durchstrahlten Felde. Physical. Zeitschr. **2** p. 530—534. 1901.

*36. *M. Thiesen.* Ueber das Gesetz der schwarzen Strahlung. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **2** p. 65—70. 1900.

Ueber allgemeine Naturconstanten. Verh. d. D. Phys. Ges. **2** p. 116—121. 1900.

37. *M. Smoluchowski de Smolan.* Recherches sur une loi de Clausius au point de vue d'une théorie générale de la radiation. Journ. de Phys. (3) vol. **5** p. 488—499. 1896.

38. *W. von Uljanin.* Ueber das Lambert'sche Gesetz und die Polarisation der schief emittirten Strahlen. Wied. Ann. **62** p. 528—542. 1897. Также отдѣльно. Казань 1899.

39. *Lord Rayleigh.* Note on the Pressure of Radiation, showing an apparent Failure of the usual Electromagnetic Equations. Phil. Mag. (5), **45** p. 522—525. 1898.

40. — —. Remarks upon the Law of Complete Radiation. Phil. Mag. **49** p. 539—540. 1900.

41. *D. A. Goldhammer.* Ueber die Spectralgleichung des blanken Platins. Drude's Ann. **4** p. 828—833. 1901.

42. — —. Ueber den Druck der. Lichtstrahlen. Drude's Ann. **4** p. 834—852. 1901. Тоже: Livre Jubilaire dédié à H. A. Lorentz. p. 467—483. 1900.

43. *W. Michelson.* Ueber eine Bemerkung des Hrn. O. Lummer zur schwarzen Strahlung. Phys. Zeitschr. **2** Jahrg. p. 576. 1901.

44. *I. D. van der Waals* Jr. La propagation libre de la radiation est-elle reversible? Recueil Jubil. de H. A. Lorentz. p. 587—594. 1900.

45. *O. Lummer und E. Jahnke.* Ueber die Spectralgleichung des Schwarzen Körpers und des blanken Platins. Drude's Ann. **3** p. 283—297. 1900.

46. *E. Jahnke, O. Lummer und E. Pringsheim.* Kritisches zur Herleitung der Wien'schen Spectralgleichung. Drude's Ann. **4** p. 225—230. 1901.

47. *O. Lummer und E. Pringsheim.* Kritisches zur schwarzen Strahlung. Drude's Ann. **6** p. 192—210. 1901.

48. *S. H. Burbury.* On Irreversible Processes and Planck's theory in relation thereto. Phil. Mag. (6 ser.) **3** p. 225—240. 1902.

В. **Изслѣдованія, имѣвшія цѣлью установленіе эмпирическихъ интерполяціонныхъ формулъ.**

*49. *I. Stefan.* Ueber die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur. Wiener. Akad. Ber. 2 Abth. **79** p. 391—428. 1879.

50. *H. F. Weber.* Untersuchungen über die Strahlung fester Körper. Ber. d. Berlin. Akad. 1888 p. 933 (неудачно).

51. *R. v. Kövesligethy.* Versuch einer theoretischen Spectralanalyse. Halle 1900, также Astron. Nachr. **117** p. 329—338. 1887 (неудачно).

C. Опытныя изслѣдованія, повелшія къ осуществленію «черной радіаціи» или произведенныя спеціально съ цѣлью провѣрки теоретическихъ выводовъ.

52. *C. Christiansen.* Absolute Bestimmung des Emissions-und Absorptionsvermögens für Wärme. Wied. Ann. **19** p. 267—283. 1883.

53. *C Christiansen.* Ueber die Emission der Wärme von unebenen Oberflächen. Wied. Ann. **21** p. 364—369. 1884.

54. *S. P. Langley.* On hitherto unrecognized wave-lengths Amer. Journ. of. Sc. **32,** 1886 и Phil. Mag. **21** p. 394—409; **22** p. 149—173 и цѣлый рядъ другихъ его изслѣдованій.

55. *I. Edler.* Untersuchungen Uëber die Abhängigkeit der Strahlung der Wärme und der Absorption derselben durch Glimmerplatten von der Temperatur. Wied. Ann. **40** p. 531—560. 1890.

56. *В. А. Михельсонъ.* О примѣненіи ледяного калориметра въ актинометріи, Журн. Русск. Ф.-Х. О. **26** р. 1—25. 1894.

57. *H. Rubens.* Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel. Wied. Ann. **53** p. 267—286, особенно, p. 283 и 284. 1894.

*58. *W. Wien und O. Lummer.* Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut zchwarze Körper. Wied. Ann. **56** p. 451—456. 1895.

59. *C. E. St. John.* Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen, und über den Auer'schen Brenner. Wied. Ann. **56** p. 433—450. 1895.

60. *H. F. Reid.* Astrophysical Journal. **2** 160. 1895.

61. *F. Kurlbaum.* Ueber eine bolometrische Versuchsanordnung für Strahlungen zwischen Körpern von sehr kleiner Temperatur differenz et. c. Wied. Ann. **61** p. 415—435. 1897.

62. — —. Ueber eine Methode zur Bestimmung der Strahlung in absolutem Maass und die Strahlung des schwarzen Körpers zwischen 0° und 100 Grad. Wied. Ann. **65** p. 746—760. 1898.

*63. *O. Lummer und E. Pringsheim.* Die Strahlung eines

«schwarzen» Körpers zwischen 100° und 1300° C. Wied. Ann. **63** p. 395—410. 1897.

64*. *O. Lummer und E. Pringsheim.* Notiz zu unserer Arbeit über die Strahlung eines «schwarzen» Körpers zwischen 100° und 1300° C. Drude's Ann. **3** p. 159—160. 1900.

65. — —. 1) Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers (und des blanken Platins). 2) Temperaturbestimmung fester glühender Körper. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **1** p. 23—41 (3 Febr), und p. 215—235 (3 Nov.) 1899.

66. — —. Ueber die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **2** p. 163—180. 1900.

---

67. *F. Paschen.* Ueber die Gesammtemission glühenden Platins. Wied. Ann. **49** p. 50—68. 1893.

68. — —. Ueber Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper: Erste Mittheilung Wied. Ann. **58** p. 455—492, 1896; zweite Mittheilung Wied. Ann. **60** p. 662—723. 1897.

69. — —. Ueber die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers bei niederen Temperaturen. Ber. d. Berlin. Akad. 1899. p. 405—420.

70. — —. Uber die Vertheilung der Energie im Sp. d. schwarz. Körpers bei höheren Temperaturen. Ber. d. Berlin. Akad. 1899 p. 959—976.

*71. — —. Ueber das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers. Drude's Ann. **4** p. 277—298. 1901.

72. — —. Ueber d. Strahlungsgesetz d. schwarzen Körpers. Entgegnung auf Ausführungen der Herren O. Lummer und E. Pringsheim. Drude's Ann. **6** p. 646—658. 1901.

73. *F. Paschen und H. Wanner.* Eine photometrische Methode zur Bestimmung der Exponentialconstanten der Emissionsfunction. Ber. d. Berlin. Akad. p. 5—11. 1899.

74. *H. Beckmann.* (Abhängigkeit der Strahlungs-Intensität des «schwarzen Körpers» von der Temperatur, untersucht für einen bestimmten Strahlungscomplex). Inaugural-Dissertation. Tübingen. 1898.

75. *H. Rubens.* Ueber die Reststrahlen des Flusspathes. Wied. Ann. **69**. 576—588. 1899.

76. *H. Wanner.* Photometrische Messungen der Strahlung schwarzer Körper. Drude's Ann. **2** p. 141—157. 1900.

77. *O. Lummer und F. Kurlbaum.* Ueber das Fortschreiten der

Photometrischen Helligkeit mit der Temperatur. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **2** p. 89—92. 1900.

78. *O. Lummer und F. Kurlbaum.* Der elektrisch geglühte «schwarze Körper». Drude's Ann. **5** p. 829—836. 1901.

*79. *H. Rubens und F. Kurlbaum.* Anwendung der Methode der Reststrahlen zur Prüfung des Strahlungsgesetzes. Drude's Ann. **4** p. 649—666. 1901. То-же. Sitzber. der. Berl. Akad. (41). p. 929—941. 1900.

80. *C. E. Mendenhall and F. A. Saunders.* The radiation of a black body. Astrophys. Journal. **13** p. 25—47. 1901.

81. *Петръ Лебедевъ.* Максвелло-Бартоліевскія силы давленія лучистой энергіи. Журн. Р. Ф.-Х. Общ. **32** p. 211—217. 1900.

То-же. Rapports prés. au Congrès Intern. Paris 1900. p. Vol. II. p. 133—140.

*82. — —. Опытное изслѣдованіе свѣтового давленія. Журн. Р. Ф.-Х. Общ. **33** p. 53′—76′. 1901.

То-же: Drude's Ann. **6** p. 433—458. 1901.

D. Работы преимущественно историческаго или компилятивнаго характера.

83. *С. Терешинъ.* Къ вопросу о зависимости лучеиспусканія отъ температуры (Диссертація) С. П. VII+183 стр. 1898. Также Журн. Русск. Ф.-Х. **29** стр. 169—260, 277—349; 1897 и **30** стр. 15—27. (Въ этой книгѣ можно найти довольно полный указатель предшествующихъ опытныхъ изслѣдованій).

84. *I. Scheiner.* Strahlung und Temperatur der Sonne. IV+99 p. Leipzig, Engelmann. 1899.

85. *P. Drude.* Lehrbuch der Optik. III Abschn. p. 442—498. Leipzig, Hirzel. 1900.

*86. *O. Lummer.* Le rayonnement des corps noirs. Rapports présentés au Congrés Internat. Paris 1900. II p. 41—99.

87. *В. А. Михельсонъ.* Очерки по спектральному анализу: I. Законъ Кирхгоффа и лучеиспусканіе идеально чернаго тѣла. Физическое Обозрѣніе **2** стр. 165—183; 231—245; 273—284. Варшава 1901.

88. *H Kayser.* Handbuch d. Spectroscopie. Bd. II. p. 1—136 (Kap. I и II). Leipzig. 1902. (Добавлено при корректурѣ).

Подсчетъ электроемкости для вибратора А. С. Попова.

Н. Булгакова.

1. Постановка задачи.

А. С. Поповъ при безпроволочномъ телеграфированіи пользовался вибраторомъ, состоявшимъ изъ длинной (до 40 mm.) и весьма тонкой (діам.—1 mm.) вертикальной проволоки. Если принять землю за проводникъ, то получается система приблизительно слѣдующая: весьма удлиненное тѣло расположено вблизи безконечной плоскости перпендикулярно къ ней своими продольными размѣрами. Его поверхность есть поверхность равнаго потенціала, а плоскость есть другая поверхность равнаго потенціала. Слѣдуетъ опредѣлить зарядъ Q_0 тѣла, при которомъ на немъ устанавливается потенціалъ V_0, причемъ для плоскости потенціалъ $= 0$.

Существенно замѣтить, что форма тѣла вполнѣ не установлена: его продольные размѣры должны быть чрезвычайно велики въ сравненіи съ поперечными, но никакихъ другихъ условій не ставится. Остается широкій просторъ въ выборѣ его формы и это позволяетъ рѣшить задачу особымъ методомъ, причемъ форма поверхности тѣла получится уже въ концѣ рѣшенія, а не будетъ первоначально задана. Рѣшеніе задачи основано на изученіи свойствъ электрическаго поля, окружающаго наэлектризованный эллипсоидъ. Поэтому мы и начнемъ съ нѣсколькихъ замѣчаній, относящихся къ этому полю.

2. Выраженіе при помощи эллиптическихъ координатъ потенціала въ полѣ, окружающемъ наэлектризованный проводящій эллипсоидъ.

Три уравненія

$$\frac{x^2}{\lambda^2}+\frac{y^2}{\lambda^2-b^2}+\frac{z^2}{\lambda^2-c^2}=1 \quad . \; . \; . \; . \quad (1_1)$$

$$\frac{x^2}{\mu^2}+\frac{y^2}{\mu^2-b^2}+\frac{z^2}{\mu^2-c^2}=1 \quad . \; . \; . \; . \quad (1_2)$$

$$\frac{x^2}{\nu^2} + \frac{y^2}{\nu^2 - b^2} + \frac{z^2}{\nu^2 - c^2} = 1 \ldots . (1_3)$$

въ которыхъ $\lambda \geqslant c \geqslant \mu \geqslant b \geqslant \nu, \ldots . (2)$

выражаютъ 3 ортогональныхъ поверхности 2-го порядка (эллипсоидъ и два гиперболоида). Величины λ, μ, ν—называются эллиптическими координатами Ламэ.

Уравненіе Лапласа

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

въ этихъ координатахъ имѣетъ видъ

$$(\mu^2 - \nu^2) \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} + (\lambda^2 - \nu^2) \frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2} + (\lambda^2 - \mu^2) \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2} = 0, \ldots (3)$$

причемъ α, β, γ опредѣляются изъ равенствъ

$$\alpha = \int_c^\lambda \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2 - b^2)(\lambda^2 - c^2)}} \ldots \ldots \ldots (4_1)$$

$$\beta = \int_b^\mu \frac{d\mu}{\sqrt{(\mu^2 - b^2)(c^2 - \mu^2)}} \ldots \ldots \ldots (4_2)$$

$$\gamma = \int_0^\nu \frac{d\nu}{\sqrt{(b^2 - \nu^2)(c^2 - \nu^2)}} \ldots \ldots \ldots (4_3)$$

Обратимъ вниманіе на интегралы уравненія (3), зависящіе только отъ λ и не зависящіе отъ μ и ν.

Для нихъ производныя отъ V по β и γ равны нулю, такъ какъ β есть функція отъ μ, а γ отъ ν.

Вмѣсто уравненія (3) имѣемъ

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} = 0. \ldots \ldots \ldots \ldots (5)$$

Его два частные интеграла слѣдующіе:

$$V_1 = \text{const} \ldots \ldots \ldots \ldots (6_1)$$

$$V' = \alpha = \int_c^\lambda \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2 - b^2)(\lambda^2 - c^2)}}$$

Прибавивъ къ—V' нѣк. постоянное, получимъ также интегралъ уравненія (5). Возьмемъ для этого постояннаго величину

$$\int_c^\infty \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2 - b^2)(\lambda^2 - c^2)}}$$

Тогда функція V_2, опредѣляемая изъ равенства

$$V_2=\int_c^{\infty}\frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2-b^2)(\lambda^2-c^2)}}-V'=\int_{\lambda}^{\infty}\frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2-b^2)(\lambda^2-c^2)}}, \quad . \; . \; . \; (6_2)$$

представляетъ интегралъ уравненія (3) и притомъ обращающійся въ нуль при $\lambda=\infty$.

Поверхности равнаго потенціала въ полѣ, окружающемъ наэлектризованный проводящій эллипсоидъ, представляютъ поверхности конфокальныхъ эллипсоидовъ.

Дѣйствительно, во всѣхъ точкахъ внутри и на поверхности даннаго эллипсоида потенціалъ V—постоянный; положимъ для этихъ точекъ

$$V=[V_0] \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (7)$$

Въ точкахъ внѣшняго пространства потенціалъ V и его первыя производныя по координатамъ — непрерывны; далѣе онъ удовлетворяетъ уравненію Лапласа и въ безконечности (при $\lambda=\infty$) обращается въ 0, а на поверхности эллипсоида $=[V_0]$.

Всѣмъ этимъ условіямъ мы удовлетворимъ, полагая

$$V=A\,V_2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (8)$$

гдѣ A есть постоянный множитель, опредѣляемый изъ того условія, что на поверхности даннаго эллипсоида, т. е. при $\lambda=\lambda_0$,

$$A\,V_2=[V_0] \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (9)$$

Отсюда

$$A=\frac{[V_0]}{[V_2]_{\lambda=\lambda_0}}=[V_0]:\int_{\lambda_0}^{\infty}\frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2-b^2)(\lambda^2-c^2)}} \; . \; . \; . \quad (10)$$

Итакъ, въ точкахъ поля, окружающаго наэлектризованный проводящій эллипсоидъ, потенціалъ выражается формулой (8), при чемъ A опредѣляется формулой (10).

Изъ (8) и (10) легко опредѣлить и электроемкость эллипсоида. Полный зарядъ Q_0 опредѣлится изъ слѣд. условія для безконечно удаленныхъ точекъ пространства. При $\lambda=\infty$ имѣемъ

$$[V\lambda]_{\lambda=\infty}=Q_0 \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Слѣд.

$$Q_0=A\,[\lambda V_2]_{\lambda=\infty} \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Но изъ выраженія (6_2) имѣемъ [1])

$$\operatorname{Lim}\,[\lambda V_2]_{\lambda=\infty}=1$$

[1]) Въ нашей статьѣ: О намагничиваніи эллиптичискаго слоя... (см. Записки по гидрографіи и метеорологіи, вып. 23), мы ввели другія обозначенія, а именно:

и слѣд.

$$Q_0 = A = [V_0] : \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2 - b^2)(\lambda^2 - c^2)}} \quad . \quad . \quad (12')$$

и отсюда емкость

$$\frac{Q_0}{[V_0]} = 1 : \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2 - b^2)(\lambda^2 - c^2)}} \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

При $b = c = o$ вторая часть равенства (13) обращается въ λ_0 : такъ и должно быть, такъ какъ эллипсоидъ обращается въ шаръ, радіуса λ_0.

Примѣнимъ наши формулы къ удлиненному эллипсоиду вращенія: для него имѣемъ

$$b = c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

и потому вм. формулы (8) имѣемъ слѣд. выраженіе потенціала во внѣшней точкѣ

$$V = AV_2 = Q_0 V_2 = Q_0 \int_{\lambda}^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2 - c^2} = \frac{Q_0}{2c} \log \frac{\lambda + c}{\lambda + c} \quad . \quad . \quad (15)$$

при чемъ [вм. 10)]

$$A = Q_0 = 2c\,[V_0] : \log \frac{\lambda_0 + c}{\lambda_0 + c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Наконецъ вм. (13) имѣемъ

$$\frac{Q_0}{[V_0]} = 2c : \log \frac{\lambda_0 + c}{\lambda_0 - c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Этими формулами (15), (16) и (17) мы и воспользуемся въ дальнѣйшемъ изложеніи.

$a^2 + u$ вм. λ^2, $b^2 + u$ вм. $\lambda^2 - b^2$, $c^2 + u$ вм. $\lambda^2 - c^2$ и разсматривали функцію $F_0(u)$, опредѣляемую равенствомъ $F_0(u) = \int_u^{\infty} \frac{du}{\sqrt{(u+a^2)(u+b^2)(u+c^2)}}$. Мы дали для $F_0(u)$ равенство $\operatorname{Lim} \left\{ \sqrt{u} \,.\, F_0(u) \right\}_{u=\infty} = 1$ (въ примѣч. въ § 2), но оно невѣрно и должно быть замѣнено слѣд.

$$\operatorname{Lim} \left\{ \sqrt{u}\, F_0(u) \right\}_{u=\infty} = 2$$

Въ виду этого электроемкость должна получиться вдвое больше, т. е. она должна быть равна

$$2 : F_0(u)$$

при чемъ u_0 есть значеніе u для поверхности даннаго эллипсоида. Эта формула совпадаетъ съ формулой, данной въ текстѣ.

3. Лемма, относящаяся къ свойствамъ конфокальныхъ эллипсовъ.

Пусть

$$\frac{x^2}{A_1^2}+\frac{y^2}{B_1^2}=1$$

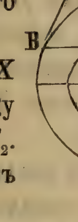
$$\frac{x^2}{A_2^2}+\frac{y^2}{B_2^2}=1$$

представляютъ уравненія двухъ конфокальныхъ эллипсовъ, для которыхъ

$$A_1^2-B_1^2=A_2^2-B_2^2=c^2$$

и пусть $B_2>B_1$

Возьмемъ точки A и B, для которыхъ ордината y одна и та же, и притомъ такія, что абсциссы x — одного знака (обѣ <0).



Черт. 1.

Пусть φ_1 есть уголъ между осью X и касательной AT_1, а φ_2 уголъ между той же осью X и касательной BT_2. Абсциссы точекъ A и B обозначимъ x_A и x_B.

Имѣемъ

$$\operatorname{tang}^2\varphi_1=\frac{B_1^4x_A^2}{A_1^4y^2}$$

$$\operatorname{tang}^2\varphi_2=\frac{B_2^4x_B^2}{A_2^4y^2}$$

и отсюда

$$\operatorname{tang}^2\varphi_2:\operatorname{tang}^2\varphi_1=\frac{B_2^4A_1^4x_B^2}{B_1^4A_2^4x_A^2}=\frac{B_2^2A_1^2}{A_2^2B_1^2}\quad\frac{B_2^2A_1^2x_B^2}{B_1^2A_2^2x_A^2}.$$

Изъ уравненій эллипсовъ имѣемъ

$$\frac{B_1^2x_A^2}{A_1^2}=B_1^2-y^2$$

$$\frac{B_2^2x_B^2}{A_2^2}=B_2^2-y^2$$

И слѣд.,

$$\frac{B_2^2A_1^2x_B^2}{B_1^2A_2^2x_A^2}=\frac{B_2^2-y^2}{B_1^2-y^2}>1$$

такъ какъ $B_2>B_1$, а y имѣетъ общую величину.

Отсюда

$$\operatorname{tang}^2\varphi_2:\operatorname{tang}^2\varphi_1>\frac{B_2^2}{A_2^2}\cdot\frac{A_1^2}{B_1^2}$$

Но

$$\frac{B_2^2}{A_2^2} = 1 - \frac{c^2}{A_2^2} > 1 - \frac{c^2}{A_1^2} = \frac{B_1^2}{A_1^2}$$

Слѣд.

$$\frac{B_2^2}{A_2^2} \cdot \frac{A_1^2}{B_1^2} > 1$$

И окончательно $\operatorname{tang}^2\varphi_2 : \operatorname{tang}^2\varphi_1 > 1$ . . . . (18)

Это значитъ, что касательныя къ внѣшнему эллипсу круче, чѣмъ касательныя къ внутреннему въ точкахъ съ той же ординатой. Сдвинемъ большій эллипсъ вправо *параллельно большой оси* такъ, чтобы точка B совпала съ A: тогда окружность сдвинутаго эллипса выходитъ извнутри малаго эллипса и имѣетъ съ его окружностью *только одну* точку пересѣченія надъ осью X, а другую подъ осью. Уголъ съ осью X касательной къ выходящему эллипсу въ точкѣ пересѣченія больше, чѣмъ уголъ оси X съ касательной къ меньшему эллипсу. Другой точки пересѣченія надъ осью X быть не можетъ: тогда малый эллипсъ вышелъ бы изъ большого около этой точки и уголъ касательной съ осью X былъ бы больше для него, что невозможно въ виду (18).

Если сдвигъ сдѣлать больше, такъ чтобы точка B попала вправо отъ оси Y, то тамъ, очевидно, будетъ также *только одна точка пересѣченія* надъ осью X (а другая подъ осью X), а углы φ_2 и φ_1 будутъ: φ_2—острый, а уголъ φ_1—касательной къ малому эллипсу съ осью X—тупой (для $x > 0$) или же острый, но отрицательный для другого направленія касательной, если принимать направленіе касательной вправо.

4. Основной принципъ рѣшенія задачи.

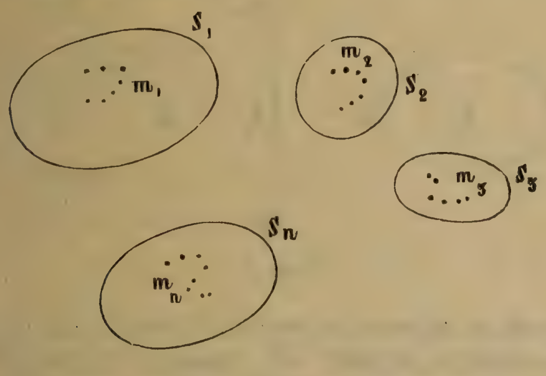
Зададимъ произвольно расположеніе электрическихъ массъ и вычислимъ зависящій отъ нихъ потенціалъ V во всякой точкѣ пространства. Построимъ рядъ эквипотенціальныхъ поверхностей. Выберемъ среди нихъ такія поверхности, которыя окружаютъ заданныя массы; пусть массы, которыя мы въ совокупности назовемъ m_1, окружены поверхностью S_1; другія массы m_2, окружены поверхностью S_2; массы m_3—поверхностью S_3 и т. д. Поверхности S—суть поверхности равнаго потенціала, причемъ пусть для

S_1 . . . . $V = V_1$
S_2 . . . . $V = V_2$
S_3 . . . . $V = V_3$

и т. д.

Допустимъ, что всѣ массы окружены поверхностями S. Тогда въ остальной части пространства потенціалъ V непрерывенъ со своими производными $\frac{\partial V}{\partial x}$, $\frac{\partial V}{\partial y}$, $\frac{\partial V}{\partial z}$, удовлетворяетъ уравненію Лапласа и на поверхностяхъ S_1, S_2, S_3—обращается соотвѣтственно въ V_1, V_2, V_3.

Возьмемъ рядъ проводниковъ, которыхъ поверхности совпадаютъ съ S_1, S_2, S_3... Сообщимъ этимъ проводникамъ потенціалы V_1, V_2, V_3... Найденная нами раньше функція V обладаетъ всѣми свойствами, которыя должны принадлежать потенціалу въ точкахъ поля, окружающаго заданные проводники съ заданными величинами потенціала для каждаго изъ нихъ.



Черт. 2.

Далѣе, окружая каждую изъ поверхностей S_n (только одну, исключая всѣ другія) замкнутою поверхностью, вычислимъ потокъ силы. По теоремѣ Гаусса этотъ потокъ долженъ представлять произведеніе 4π на зарядъ поверхности S_n. Но для первоначально взятаго нами поля этотъ потокъ равенъ произведенію 4π на сумму всѣхъ заключенныхъ массъ m_n. Отсюда мы заключаемъ, что зарядъ каждой поверхности S_n проводника равенъ суммѣ вспомогательныхъ массъ m_n, которыя окружены поверхностью S_n.

5. Потенціалъ массъ, расположенныхъ на поверхностяхъ двухъ эллипсоидовъ.

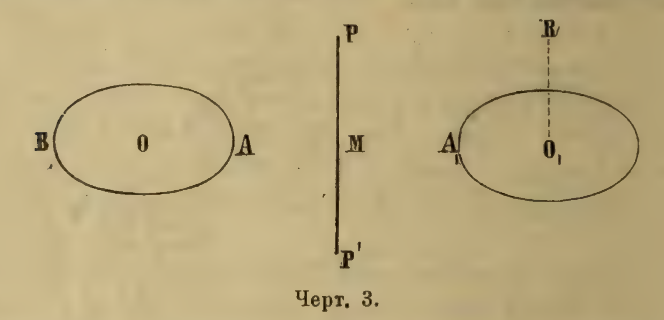
Возьмемъ два равныхъ растянутыхъ эллипсоида вращенія и расположимъ ихъ продольными осями вдоль по одной и той же прямой.

На лѣвомъ эллипсоидѣ расположимъ положительныя электрическія массы по тому закону, который выполняется на поверхности

наэлектризованнаго проводящаго эллипсоида въ томъ случаѣ, когда около него въ полѣ нѣтъ другихъ проводниковъ. Общую сумму массъ, расположенныхъ на эллипсоидѣ, назовемъ Q_0.

На правомъ эллипсоидѣ по тому же закону расположимъ отрицательныя массы, причемъ сумма ихъ равна — Q_0. Проведемъ плоскость PMP', равно отстоящую отъ центровъ обоихъ эллипсоидовъ.

Возьмемъ на ней точку P, а на лѣвомъ эллипсоидѣ элементъ поверхности dS_1 съ расположенной на немъ массой σdS_1. Зеркальное изображеніе dS_2 этого элемента въ плоскости PMP' лежитъ на правомъ эллипсоидѣ и по свойству симметріи поверхности эллипсоида покрытъ массою—σdS_2. Въ самомъ дѣлѣ, если сдвинуть пра-



Черт. 3.

вый эллипсоидъ и заставить совпасть съ лѣвымъ, то съ элементомъ dS_1 лѣваго совпадетъ элементъ dS_3 праваго, причемъ dS_2 служитъ зеркальнымъ изображеніемъ для dS_3 въ экваторіальной плоскости праваго эллипсоида, а въ такомъ случаѣ элементы dS_2 и dS_3 должны быть покрыты равными массами, а элементы dS_3 и dS_1— равными, но противоположными массами. Итакъ точка P находится въ равныхъ разстояніяхъ отъ равныхъ и противоположныхъ массъ σdS_1 и — σdS_2, и это будетъ вѣрно для всѣхъ паръ элементовъ. Потенціалъ въ точкѣ P равенъ нулю и вся плоскость есть поверхность потенціала, равнаго нулю.

Разсмотримъ вторую поверхность уровня, проходящую чрезъ точку A лѣваго эллипсоида, ближайшую къ плоскости PP'.

Каждая точка меридіанной плоскости, проходящей чрезъ общую ось эллипсоидовъ, опредѣляется пересѣченіемъ двухъ эллипсовъ: одинъ—конфокальный съ лѣвымъ—имѣетъ большую ось λ', а второй—конфокальный съ правымъ—имѣетъ ось λ''. Мы сказали, что два эллипса, расположенные указаннымъ образомъ, могутъ пересѣкаться только въ 2, но не въ 4 точкахъ. Поэтому въ каждой плоскости будутъ только 2 точки пересѣченія, а въ каждомъ меридіанѣ

(съ одной стороны отъ оси симметріи)—одна. Величины λ' и λ''—суть (косоугольныя) координаты, опредѣляющія точку пространства: онѣ представляютъ обобщеніе биполярныхъ координатъ: именно въ томъ смыслѣ, что при нихъ точка получается въ пересѣченіи двухъ эллипсовъ, а при биполярныхъ въ пересѣченіи двухъ круговъ.

Для точекъ плоскости $PMP'\lambda'=\lambda''$, слѣва отъ нея $\lambda'<\lambda''$, справа $\lambda'>\lambda''$.

Правый и лѣвый эллипсоидъ покрыты одинаковыми по величинѣ массами. Потенціалъ первыхъ массъ въ данной точкѣ равенъ $\frac{Q_0}{2c}\log\frac{\lambda'+c}{\lambda'-c}$, а вторыхъ— $-\frac{Q_0}{2c}\log\frac{\lambda''+c}{\lambda''-c}$ (на осн. ф. 15).

Черт. 4.

Слѣд., общій потенціалъ равенъ

$$\frac{Q_0}{2c}\log\frac{\lambda'+c}{\lambda'-c}-\frac{Q_0}{2c}\log\frac{\lambda''+c}{\lambda''-c}\quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Возьмемъ точки на лѣвомъ эллипсоидѣ; для всѣхъ этихъ точекъ $\lambda'=\lambda_0$, между тѣмъ величина λ''—возрастаетъ при переходѣ отъ точки A все время до точки B. Такъ какъ $\frac{d}{d\lambda}\log\frac{\lambda+c}{\lambda-c}=$ $=\frac{-2c}{\lambda^2-c^2}<0$ (при $\lambda>c$), то второй членъ все время численно убываетъ и, слѣд., потенціалъ всѣхъ точекъ окружности лѣваго эллипса, въ виду формулы (19), долженъ быть тѣмъ больше, чѣмъ дальше точка отъ плоскости PP'; потенціалъ въ B выше, чѣмъ въ A, и поверхность уровня, проходящая чрезъ A, пересѣчетъ продолженіе оси въ какой-либо точкѣ C, для которой $CA>BA$.

Проведемъ чрезъ C эллипсъ, конфокальный съ лѣвымъ первоначальнымъ [1]). Всѣ точки его окружности будутъ имѣть меньшій потенціалъ чѣмъ точка C. Слѣд. эллипсоидъ, имѣющій его меридіаннымъ сѣченіемъ, *цѣликомъ заключаетъ внутри себя поверхность равнаго потенціала*, проходящую чрезъ точку A.

---

[1]) При размѣрахъ вибратора Попова этотъ конфокальный эллипсоидъ весьма близко обхватываетъ основной эллипсоидъ и не можетъ дойти до плоскости PMP, такъ что точка D лежитъ между точкой A и плоск. PMP_1 (весьма близко къ A).

6. Изслѣдованіе поверхности продольнаго тѣла.

Уравненіе меридіаннаго сѣченія всякой эквипотенціальной поверхности можетъ быть написано въ слѣд. формѣ.

Точка опредѣляется пересѣченіемъ двухъ эллипсовъ съ большими осями λ' и λ'': первый конфокаленъ съ лѣвымъ, второй — съ правымъ изъ двухъ основныхъ эллипсовъ.

Уравненія эллипсовъ имѣютъ видъ

$$\frac{x^2}{\lambda'^2}+\frac{y^2}{\lambda'^2-c^2}=1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (20_1)$$

$$\frac{(2\lambda_0+2d-x)^2}{\lambda''^2}+\frac{y^2}{\lambda''^2-c^2}=1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (20_2)$$

Здѣсь λ_0 — ось основного эллипса, $2d$ — разстояніе между ближайшими точками основныхъ эллипсовъ праваго и лѣваго. Начало координатъ взято въ центрѣ лѣваго эллипса, ось X направлена по бóльшей, ось $У$ — по меньшей его оси.

Для поверхности равнаго потенціала выраженіе (19) остается постояннымъ. Слѣд.

$$\frac{\lambda'+c}{\lambda'-c}\cdot\frac{\lambda''-c}{\lambda''+c}=\text{const.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

Изъ уравненія (20) можно исключить y: получимъ x, какъ корень уравненія 2 степени; затѣмъ, подставивъ x^2 въ уравненіе (20_1), найдемъ y^2 въ видѣ функціи отъ λ' и λ''. Нетрудно при этомъ (на осн. леммы § 3) видѣть, что только для одного значенія x получится положительное значеніе y^2, а для другого $y^2 < o$, т. е. точка мнимая [1]).

---

[1]) Въ самомъ дѣлѣ, обозначивъ $2\lambda o + 2d$ чрезъ m, находимъ изъ (20): $x^2=\lambda'^2-\frac{\lambda'^2y^2}{\lambda'^2-c^2}$, $x^2-2mx+m^2=\lambda''^2-\frac{\lambda''^2y^2}{\lambda''^2-c^2}$.

Отсюда

$$2mx-m^2=-(\lambda''^2-\lambda'^2)\left(\frac{c^2y^2}{(\lambda''^2-c^2)(\lambda'^2-c^2)}+1\right)$$

$$x=-\frac{\lambda''^2-\lambda'^2}{2m}\left\{\frac{c^2y^2}{(\lambda''^2-c^2)(\lambda'^2-c^2)}+1\right\}+\frac{m}{2}.$$

Уравненіе (20_1) даетъ

$$\left[-\frac{(\lambda''^2-\lambda'^2)}{2m}\left\{\frac{c^2y^2}{(\lambda''^2-c^2)(\lambda'^2-c^2)}+1\right\}+\frac{m}{2}\right]^2+\frac{\lambda'^2y^2}{\lambda'^2-c^2}-\lambda'^2=0.$$

Это уравненіе 2 степени относительно y^2 и при этомъ коэффиціентъ при y^4 положительный, свободный же членъ равенъ $\left[-\frac{\lambda''^2-\lambda'^2}{2m}+\frac{m}{2}\right]^2-\lambda'^2=0.$

Слѣд. x и y^2 опредѣлятся, какъ функціи 2-хъ параметровъ λ' и λ'', связанныхъ уравненіемъ (21).

Если мы желаемъ, чтобы поверхность проходила чрезъ точку A, то const. въ уравненіи (21) равенъ $\frac{\lambda_0+c}{\lambda_0-c}\cdot\frac{2d+\lambda_0-c}{2d+\lambda_0+c}$.

Считая заданными величины d, c и λ_0, опредѣлимъ: 1) F—пересѣченіе кривой равнаго потенціала съ осью $У$, 2) величину α разстоянія OC и 3) малую ось $OE=\beta$ эллипса, проходящаго чрезъ C и конфокальнаго съ основнымъ (слѣд. $\beta=\sqrt{\alpha^2-c^2}$).

Обозначимъ

$$OF=\delta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

Изъ (20_2) имѣемъ

$$\frac{(2\lambda_0+2d)^2}{\lambda''^2}+\frac{\delta^2}{\lambda''^2-c^2}=1.$$

Если δ очень мало въ сравненіи съ c и тѣмъ болѣе съ λ_0, то можно принять

$$\lambda''=2\lambda_0+2d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

Изъ (21) находимъ

$$\lambda'-c=(\lambda'+c)\cdot\frac{2\lambda_0+2d-c}{2\lambda_0+2d+c}:\text{const.}=$$

$$=(\lambda'+c)\frac{2\lambda_0+2d-c}{2\lambda_0+2d+c}\cdot\frac{\lambda_0-c}{\lambda_0+c}\cdot\frac{2d+\lambda_0+c}{2d+\lambda_0-c} \quad \ldots\ldots \quad (24)$$

Если λ_0-c весьма малая величина въ сравненіи съ d и c, то и $\lambda'-c$ также весьма малая величина и мы получимъ изъ (24) приблизительно

$$\delta^2=(\lambda'-c)\ (\lambda'+c)=4c^2\,\frac{c+2d}{3c+2d}\cdot\frac{(\lambda_0-c)\,(2c+2d)}{2c\,.\,2d}$$

Но только для крайнихъ точекъ A и C имѣемъ: для первой $\lambda''=m-\lambda'$, а для второй $\lambda''=m+\lambda'$; для всѣхъ же прочихъ $\lambda''-m<\lambda'$, потому что вершина эллипса, ось котораго $=\lambda''$, лежитъ внутри эллипса, имѣющаго ось$=\lambda$ (на осн. леммы доказанной нами въ § 3).

Итакъ

$$\lambda'+m \geqq \lambda''>m-\lambda';\ \lambda'^2+m^2-2m\lambda' \leqq \lambda''^2 \leqq \lambda'^2+m^2+2m\lambda'$$

Поэтому

$$(\lambda''^2-\lambda'^2-m^2)^2 \leqq 4m^2\lambda'^2$$

и

$$\left(\frac{\lambda''^2-\lambda'^2-m^2}{2m}\right)^2 \leqq \lambda'^2.$$

Слѣд. свободный членъ <0 и одно значеніе для y^2 — отрицательное, а другое положительное.

и, слѣд.,

$$\delta^2 = c\,(2c + 2d)\,\frac{c+2d}{3c+2d} \cdot \frac{\lambda_0 - c}{d} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (25)$$

Величина α опредѣлится изъ равенства: $\lambda'' = 3\lambda_0 + 2d$, которое выполняется для точки C; слѣд.

$$\frac{\alpha+c}{\alpha-c}\ \frac{3\lambda_0+2d-c}{3\lambda_0+2d+c} = \frac{\lambda_0+c}{\lambda_0-c} \cdot \frac{2d+\lambda_0-c}{2d+\lambda+c}$$

Отсюда

$$\alpha - c = (\alpha + c)\,\frac{3\lambda_0+2d-c}{3\lambda_0+2d+c} \cdot \frac{\lambda_0-c}{\lambda_0+c} \cdot \frac{2d+\lambda_0+c}{2d+\lambda_0-c} \quad \ldots\ldots\ldots\ (26)$$

Слѣд. при $\lambda_0 - c$ весьма маломъ сравнительно съ d и съ c, находимъ, что $\alpha - c$ весьма малая величина. Наконецъ находимъ для β

$$\beta^2 = (\alpha - c)\,(\alpha + c) = 4c^2\,\frac{2c+2d}{4c+2d}\ \frac{\lambda_0-c}{2c}\ \frac{2c+2d}{2d}\ \text{(приблиз.)}$$

или

$$\beta^2 = c\,\frac{(2c+2d)^2}{4c+2d}\ \frac{\lambda_0-c}{d} \quad \ldots\ldots\ldots\ (27)$$

Сравнивая (25) и (27), находимъ

$$\delta^2 : \beta^2 = \frac{4c+2d}{2c+2d} \cdot \frac{c+2d}{3c+2d} \quad \ldots\ldots\ldots\ (28)$$

Если d мало въ сравненіи съ c, то

$$\delta^2 : \beta^2 = \frac{2}{3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (28')$$

и

$$\delta : \beta = \frac{\sqrt{6}}{3} > 0{,}8$$

Итакъ величина δ составляетъ болѣе 80% отъ β, а β несомнѣнно превышаетъ наибольшую ординату эквипотенціальной кривой, которая цѣликомъ лежитъ внутри эллипса, проходящаго чрезъ точку C и имѣющаго оси α и β.

Слѣд., δ близка къ наибольшей толщинѣ тѣла: величиной δ можно характеризовать его поперечные размѣры. Мы можемъ считать заданными величину L — длины вибратора ($L = \alpha + c = 2c$ прибл.) и величину δ.

7. Вычисленіе электроемкости.

Формула (17) даетъ выраженіе электроемкости проводящаго эллипсоида въ свободномъ пространствѣ, а формула (16) даетъ выраженіе его заряда Q_0.

Въ виду сказаннаго нами въ концѣ § 4, этотъ же зарядъ дол-

женъ быть расположенъ на поверхности продольнаго тѣла. Потенціалъ тѣла равенъ потенціалу точки A, т. е. въ виду (19).

$$\frac{Q_0}{2c} \log \frac{\lambda_0+c}{\lambda_0-c} \cdot \frac{\lambda_0+2d-c}{\lambda_0+2d+c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Раздѣляя зарядъ Q_0 на потенціалъ находимъ, въ частномъ величину электроемкости

$$\frac{2c}{\log \frac{\lambda_0+c}{\lambda_0-c} \cdot \frac{\lambda_0+2d-c}{\lambda_0+2d+c}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Она представляетъ величину заряда тѣла, когда его потенціалъ $=1$, а потенціалъ безконечной плоскости $=0$.

Подъ выраженіемъ log мы можемъ взять соотвѣтствующую величину для точки F

$$\frac{\lambda'+c}{\lambda'-c} \cdot \frac{\lambda''-c}{\lambda''+c}$$

или

$$\frac{(\lambda'+c)^2}{\delta^2} \cdot \frac{2\lambda_0+2d-c}{2\lambda_0+2d+c}$$

или наконецъ

$$\frac{(2c)^2}{\delta^2} \cdot \frac{c+2d}{3c+2d} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Длина $\alpha+c$ весьма мало отличается (въ виду (26)) отъ $2c$. Обозначая длину чрезъ L, находимъ выраженіе электроемкости

$$\frac{L}{2 \log \frac{L}{\delta} \sqrt{\frac{c+2d}{3d+2d}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Если d мало въ сравненіи съ c, то выраженіе электроемкости равно

$$\frac{L}{2 \log \frac{L}{\delta\sqrt{3}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

У вибратора А. С. Попова можно принять $L=40^m$, $2\delta=1^{mm}$ [1]); слѣдовательно $L:\delta=80000$. Но десятичный логариѳмъ 80000 равенъ 4,903; а логариѳмъ Неперова основанія$=0{,}43$. Слѣдовательно Log

[1]) При размѣрахъ δ, какіе были въ вибраторѣ А. С. Попова, величина β составляетъ около $\frac{1}{64000}$ омъ длины. Но $\frac{\beta^2}{(\alpha+c)^2} = \frac{\alpha-c}{\alpha+c}$, т. е. $\left(\frac{1}{64000}\right)^2 = \frac{\alpha-c}{\alpha+c}$: слѣдовательно величина α весьма мало отличается отъ c, а $2c$ весьма мало отличается отъ L (т. е. $\alpha+c$); для основного же эллипсоида разница λ_0-c будетъ еще меньше, такъ какъ $c < \lambda_0 < \alpha$.

*

$\frac{L}{\delta\sqrt{3}}$ около 11. Увеличимъ δ въ e^2 разъ (около 7,4); тогда вмѣсто 11 величина $\log \frac{L}{\delta\sqrt{3}}$ будетъ около 9. *Итакъ увеличенie толщины въ 7—8 разъ вызываетъ уменьшенie знаменателя въ (33) около 20%.*

Сдѣлаемъ еще приблизительную оцѣнку въ микрофарадахъ электроемкости вибратора А. С. Попова, принимая $L = 4000$ ст. и $2\delta = 0,1$ ст. Тогда знаменатель въ выраженіи (33) около 22, а величина (33) около 180 ст.

Но для шара, радіусъ котораго равенъ 0,9 ст., электроемкость равна 10^{-6} микрофарады. Слѣд. вибраторъ Попова обладаетъ электроемкостью въ 200 разъ большею, т. е. эта электроемкость около $\frac{1}{5000}$ микрофарады.

Къ вопросу объ обратной электродвижущей силѣ вольтовой дуги.

В. Миткевича.

(Докладъ въ засѣданіи Физическаго Отдѣленія Р. Ф. Х. О. 9-го апрѣля 1902 г.).

1. Со времени возникновенія гипотезы объ обратной электродвижущей силѣ вольтовой дуги различные изслѣдователи неоднократно пытались непосредственнымъ опытомъ подтвердить эту гипотезу. Допуская ее, мы должны предположить, какъ это сдѣлалъ впервые Эдлундъ [1]), что послѣ размыканія тока, питающаго дугу, разность потенціаловъ между ея электродами не можетъ мгновенно падать до нуля. Если, слѣдовательно, прервавъ токъ въ цѣпи дуги, мы соединимъ ея электроды съ какимъ-либо гальванометромъ, то чрезъ него долженъ пройти токъ, аналогичный току поляризаціонному. Такова въ общихъ чертахъ схема главнѣйшихъ опытныхъ попытокъ подтвержденія гипотезы объ обратной электродвижущей силѣ вольтовой дуги.

Первоначальные опыты дали положительные результаты. Однако, по мѣрѣ совершенствованія методовъ наблюденія становилось очевидно, что эти результаты никоимъ образомъ не могутъ считаться убѣдительными, ибо въ постановкѣ опытовъ были допущены существенные недостатки: въ большинствѣ случаевъ изоляція была несовершенна и въ гальванометръ попадалъ токъ отъ главной цѣпи. Ясно, конечно, что это обстоятельство могло сильно исказить результаты наблюденій. Однимъ словомъ, по мѣрѣ совершенствованія методовъ изслѣдованія наблюдаемая обратная электродвижущая сила дуги оказывалась все меньше и меньше.

Наконецъ послѣднія изслѣдованія Блонделя [2]) какъ будто бы совершенно идутъ въ разрѣзъ съ гипотезою объ обратной электро-

[1]) *Edlund*, Pogg. Ann., 1868, 134, s. 251.
[2]) *Blondel*, C. R. t. CXXV, p. 164 (1897).

движущей силѣ дуги. Въ этихъ опытахъ токъ, питающій дугу, періодически прерывался при посредствѣ спеціальнаго вращающагося коммутатора. Пока главный токъ былъ разомкнутъ, этотъ же коммутаторъ присоединялъ на моментъ цѣпь гальванометра къ электродамъ дуги. Промежутокъ времени, протекавшій отъ размыканія главнаго тока до замыканія цѣпи гальванометра, былъ приблизительно равенъ $^1/_{600}$ секунды. Блондель не обнаружилъ никакой обратной электродвижущей силы, которая могла бы быть сравнима съ разностью потенціаловъ между электродами горящей дуги. На основаніи своихъ опытовъ Блондель полагаетъ, что вольтова дуга эквивалентна простому омическому сопротивленію, и самое существованіе обратной электродвижущей силы въ дугѣ онъ считаетъ немыслимымъ.

2. Есть однако нѣкоторыя основанія предполагать, что физическія условія въ вольтовой дугѣ измѣняются послѣ размыканія тока *чрезвычайно быстро*, и потому мнѣ казалось интереснымъ обслѣдовать то, что происходитъ въ теченіе $^1/_{600}$ секунды послѣ размыканія тока въ дугѣ, т. е. въ теченіе того промежутка времени, когда въ опытахъ Блонделя обратная электродвижущая сила успѣвала, быть можетъ, упасть до нуля.

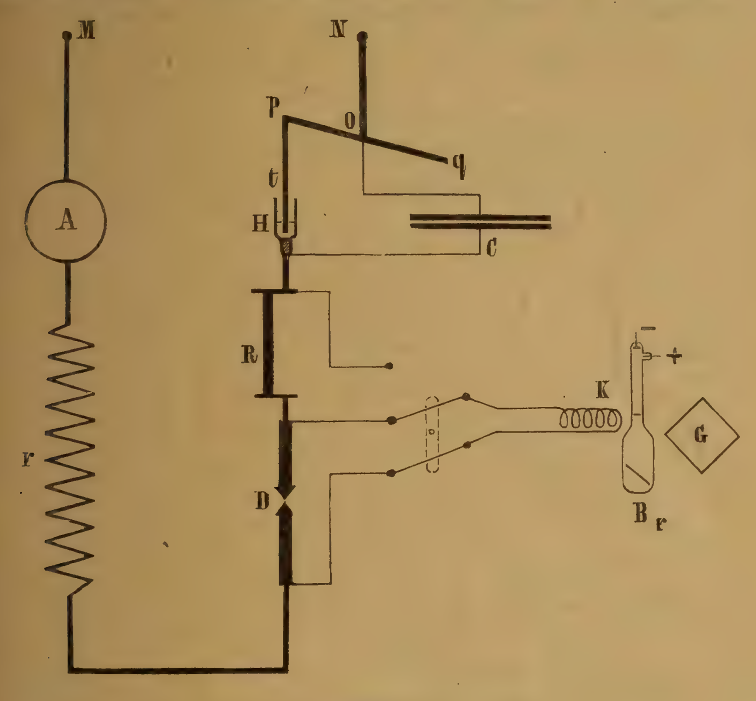
Я наблюдалъ кривую разности потенціаловъ между электродами дуги, черезъ которую проходилъ прерывчатый токъ постояннаго направленія.

Приборы были у меня расположены такъ, какъ показано на фиг. 1. Здѣсь M и N — зажимы отъ сѣти постояннаго тока (110 вольтъ); A—амметръ; r—сопротивленіе для регулированія силы тока; D—вольтова дуга; R—угольное сопротивленіе (безъиндукціонное); H—стаканъ со ртутью, поверхъ которой было налито вазелиновое масло; pq—металлическій рычагъ, совершавшій въ секунду приблизительно 15 качаній около точки o и производившій періодическія размыканія и замыканія тока при посредствѣ вертикальнаго придатка pt; K—катушка изъ тонкой проволоки, присоединяемая при помощи особаго переключателя параллельно D или R; Br—трубка Брауна; G — вращающіяся зеркала.

Меня интересовала, главнымъ образомъ, та часть кривой разности потенціаловъ, которая соотвѣтствуетъ моменту размыканія тока. При этомъ было важно производить прерыванія тока возможно рѣзче. Съ этою цѣлью приходилось включать параллельно искрѣ размыканія конденсаторъ C, наивыгоднѣйшая емкость котораго измѣнялась отъ 2 до 5 микрофарадъ въ зависимости отъ силы

тока. Эта послѣдняя въ періоды замыканія достигала 10—20 амперъ.

Для облегченія наблюденій я сравнивалъ кривую разности потенціаловъ между электродами дуги *D* съ кривою разности потенціаловъ у концовъ угольнаго безъиндукціоннаго сопротивленія *R*. Въ послѣднемъ случаѣ я, собственно говоря, прямо наблюдалъ кривую силы тока въ цѣпи вольтовой дуги. Въ обоихъ случаяхъ части кривыхъ, близкія къ моменту размыканія тока казались совершенно тождественными, насколько можно было судить по непосредственному наблюденію. Интересующій насъ участокъ кривыхъ представлялся въ видѣ, показанномъ на фиг. 2.



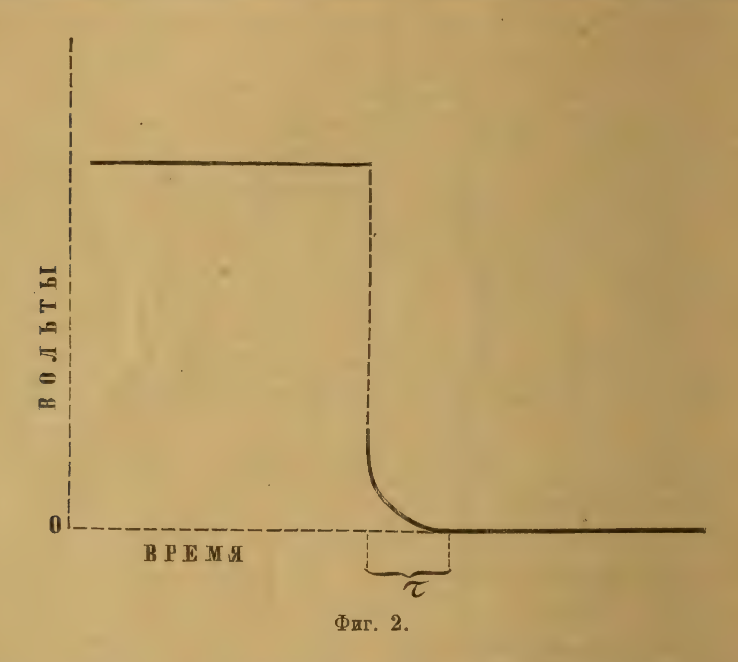
Фиг. 1.

Я не могъ достигнуть мгновеннаго размыканія тока. Промежутокъ времени τ, въ теченіе котораго происходило полное размыканіе тока, былъ порядка десятитысячной секунды. Зеркала *G* въ моихъ опытахъ вращались съ такою скоростью, что подобные промежутки времени были вполнѣ доступны наблюденію. Очень трудно было судить о сходствѣ или различіи кривыхъ въ самый моментъ рѣзкаго измѣненія силы тока. Можно только сказать, что *по про-*

шествіи промежутка времени порядка 0,0001 секунды послѣ начала размыканія тока я уже не замѣчалъ никакого различія между кривой силы тока, проходящаго чрезъ дугу и кривой разности потенціаловъ между ея электродами.

Въ качествѣ электродовъ дуги я примѣнялъ угли (въ 10 мм. діаметромъ) съ фитилемъ и безъ фитиля, а также мѣдные и желѣзные стержни (въ 5 мм. діаметромъ).

Итакъ, полученные мною результаты отличаются отъ результатовъ опытовъ Блонделя только въ томъ отношеніи, что мнѣ удалось повысить до 0,0001 секунды предѣлъ малости того проме-



Фиг. 2.

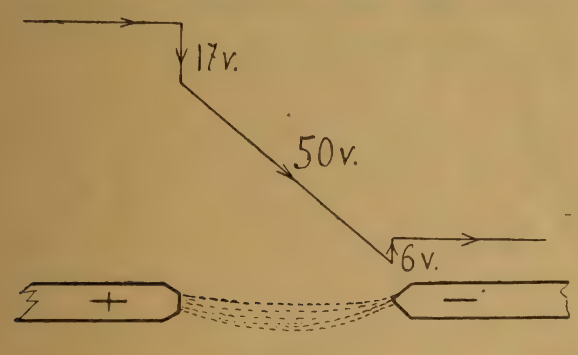
жутка времени, по прошествіи котораго послѣ размыканія тока вольтова дуга кажется эквивалентной простому омическому сопротивленію.

3. Я обращаю особенное вниманіе на то обстоятельство, что отрицательные результаты опытовъ Блонделя и моихъ никоимъ образомъ не должны быть разсматриваемы, какъ доводъ противъ основательности гипотезы объ обратной электродвижущей силѣ вольтовой дуги.

Какъ я уже упоминалъ выше, есть основаніе полагать, что физическія условія, отъ которыхъ должна зависѣть обратная электродвижущая сила дуги, чрезвычайно быстро измѣняются вслѣдъ за

измѣненіями въ силѣ тока. Дудделль [1]) показалъ для случая 8-амперной дуги постояннаго тока между углями безъ фитиля, что въ силѣ свѣта этой дуги ясно замѣтны колебанія, когда на главный токъ налагается перемѣнный съ амплитудою всего въ 3% главнаго тока и съ частотою въ 4300 періодовъ въ секунду; при этомъ, *максимумъ силы свѣта отстаетъ отъ максимума силы тока менѣе, чѣмъ на 0,0001 секунды.* Колебанія въ силѣ свѣта, испускаемаго вольтовой дугой, должно разсматривать, какъ слѣдствіе колебаній температуры дуги и концовъ электродовъ. Такимъ образомъ опыты Дудделля показываютъ, что физическія условія вольтовой дуги — температуры отдѣльныхъ элементовъ дуги — чрезвычайно быстро слѣдуютъ за измѣненіями силы тока.

По мнѣнію Дудделля [2]), обратная электродвижущая сила вольтовой дуги есть разность двухъ электродвижущихъ силъ термиче-



Фиг. 3.

скаго характера, возникающихъ въ мѣстахъ соприкосновенія раскаленной газообразной среды дуги съ концами электродовъ. Такое представленіе вполнѣ согласуется съ опытными данными. Въ этомъ отношеніи интересна кривая, построенная мною на основаніи опубликованныхъ Дудделлемъ данныхъ и показанная на фиг. 3. Кривая представляетъ собою паденіе потенціала вдоль вольтовой дуги (длина дуги въ этомъ случаѣ равна была 6 мм., электроды — угли безъ фитиля). Форму этой кривой можно объяснить только, какъ слѣдствіе существованія двухъ вышеупомянутыхъ электродвижущихъ силъ, направленныхъ въ этомъ случаѣ отъ накаленнаго газа къ углямъ. При этомъ болѣе нагрѣтому электроду соотвѣтствуетъ боль-

[1]) *Duddell,* Journal of the Inst. of El. Eng., 1901, February p. 236.
[2]) *Duddell.* Electrician, 1901, № 1220, p. 918 (October 4).

шая электродвижущая сила. Разность этихъ электродвижущихъ силъ и есть то, что практически получаютъ, измѣряя обратную электродвижущую силу вольтовой дуги.

На основаніи вышеизложеннаго понятно, что послѣ размыканія тока, питающаго дугу и обусловливающаго разность температуръ между положительными и отрицательными электродами ея, эта разность температуръ должна очень быстро уменьшаться. А разъ только она сдѣлается равной нулю (это, повидимому, происходитъ въ промежутокъ времени меньшій 0,0001 секунды), электродвижущая сила термопары *уголь-газъ-уголь* также будетъ равна нулю и мы получимъ отрицательный результатъ, пытаясь ее обнаружить.

Такимъ образомъ, опыты Блонделя и мои дали отрицательные результаты по всей вѣроятности не потому, что гипотеза объ обратной электродвижущей силѣ вольтовой дуги неосновательна, а потому, что методы наши были недостаточно совершенны.

Спб. Университетъ, Физическій Институтъ.

Примѣненіе алюминіеваго конденсатора для полученія «поющей» вольтовой дуги.

В. Миткевича.

(Сообщено въ засѣданіи Ф. О. 30 апрѣля).

1. Для того, чтобы воспроизвести опытъ Дудделля съ «поющей» вольтовой дугой, необходимо располагать довольно значительной емкостью. Въ тѣхъ случаяхъ, когда почему-либо нельзя примѣнить обычные дорого-стоющіе конденсаторы, я предлагаю пользоваться алюминіевымъ конденсаторомъ, устройство котораго въ высшей степени просто. Подобно алюминіевому клапану онъ состоитъ изъ алюминіеваго электрода, погруженнаго въ 7—8$^0/_0$ растворъ *двууглекислой соды*. Поверхность алюминія электролитически покрывается тончайшимъ слоемъ окиси или гидрата окиси алюминія, представляющимъ собою весьма дурной проводникъ; такимъ образомъ, въ нашемъ конденсаторѣ обкладками служатъ алюминій и проводящая жидкость, раздѣленные этимъ слоемъ.

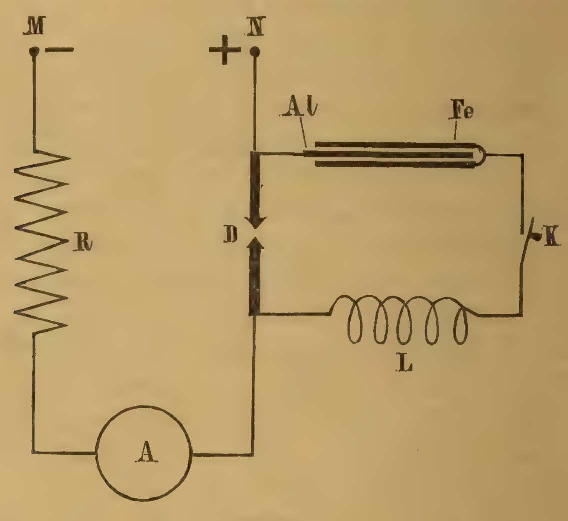
Алюминіевымъ электродъ приготовленнаго мною конденсатора имѣетъ приблизительно слѣдующіе размѣры: *толщина* — 1 миллиметръ, *длина*—25 сантиметровъ, *ширина*—12 сантиметровъ. Двѣ пластины изъ листового желѣза такихъ же точно размѣровъ помѣщаются по сторонамъ алюминіевой и отдѣляются отъ нея тонкими резиновыми прокладками, такъ что разстояніе между алюминіевой и каждой изъ желѣзныхъ пластинъ не превосходилъ 3-хъ миллиметровъ. Вся система стягивается въ двухъ-трехъ мѣстахъ бичевкой или резиновыми кольцами и помѣщается въ сосудъ съ растворомъ соды. Ясно, конечно, что обѣ желѣзныя пластины соединяются металлически одна съ другой. Емкость такого конденсатора съ дѣйствующей поверхностью около 5 кв. дециметровъ по приблизительнымъ измѣреніямъ оказалась порядка 100 микрофарадъ. Такая большая величина емкости должна быть объяснена тѣмъ обстоятель-

ствомъ, что изолирующій слой въ нашемъ конденсаторѣ чрезвычайно тонокъ.

Описанный мною конденсаторъ долженъ присоединяться къ цѣпи источника постояннаго тока такимъ образомъ, чтобы алюминій былъ *плюсомъ*; въ противномъ случаѣ изолирующій слой сходитъ съ поверхности алюминія.

На фиг. 1 показана схема Дудделя съ алюминіевымъ конденсаторомъ.

Здѣсь: *M* и *N*—зажимы отъ цѣпи постояннаго тока (полезно имѣть не менѣе 100 вольтъ); *R*—добавочное сопротивленіе; *A*—амперметръ; *D*—вольтова дуга (электроды—*обязательно* угли *безъ фитиля);*



Фиг. 1.

Al/Fe—алюминіевый конденсаторъ (*алюминіевый электродъ присоединенъ къ положительному углю*); *K*—ключъ для замыканія тока въ цѣпи конденсатора; *L*—катушка безъ желѣзнаго сердечника, состоящая изъ нѣсколькихъ десятковъ витковъ толстой изолированной проволоки.

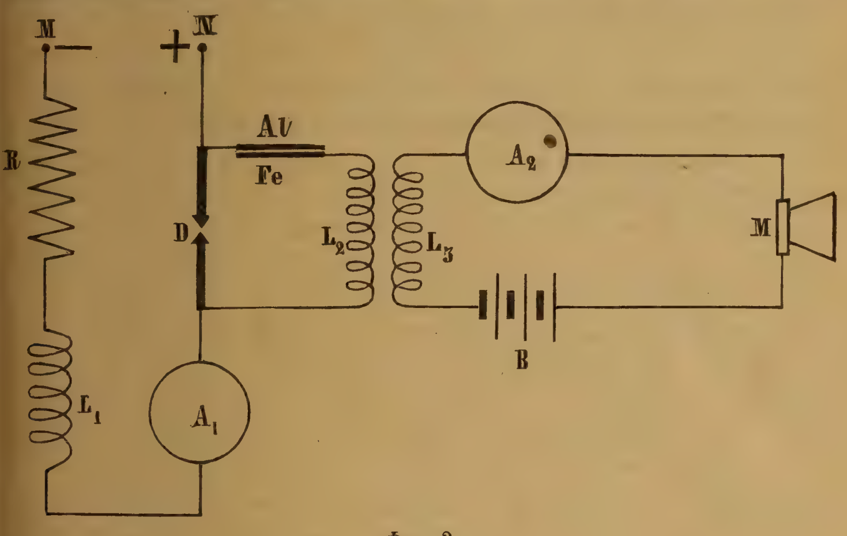
Сопротивленіе цѣпи конденсатора вообще должно быть возможно меньше. Въ опытахъ съ вышеописаннымъ конденсаторомъ я пускалъ чрезъ вольтову дугу токъ силою отъ 4 до 6 амперъ.

Если алюминіевый электродъ конденсатора еще не покрытъ изолирующимъ слоемъ, то, не зажигая дуги, замыкаютъ ключъ *K* (фиг. 1). Тогда черезъ «конденсаторъ» пойдетъ токъ, силу котораго подрегулировываютъ такимъ образомъ, чтобы на 1 кв. дециметръ

поверхности алюминіеваго электрода приходилось около 1 ампера. Черезъ нѣсколько минутъ токъ самъ собою начнетъ сильно ослабѣвать, что будетъ свидѣтельствовать объ образованіи изолирующаго слоя. Наконецъ, токъ чрезъ конденсаторъ почти совершенно прекратится (будетъ проходить не болѣе 0,1 амперъ при 100 вольтахъ) и тогда можно начинать опытъ съ вольтовой дугой.

Во время опыта можно весьма просто уменьшать емкость конденсатора: для того стоитъ только болѣе или менѣе вынимать электроды изъ жидкости.

По окончаніи опыта не слѣдуетъ хранить электроды погруженными въ жидкость. Проще всего, вынувъ ихъ, обильно омыть водою,



Фиг. 2.

затѣмъ высушить или обтереть *нежирной* тряпкой (въ послѣднемъ случаѣ приходится совершенно разбирать конденсаторъ, что впрочемъ нехитро).

2. Алюминіевый конденсаторъ можетъ съ успѣхомъ замѣнять обычный конденсаторъ и во многихъ другихъ случаяхъ, между прочимъ во всѣхъ схемахъ «говорящей» вольтовой дуги.

Совмѣстно съ Ф. Н. Индриксономъ и В. А. Кашерининовой, я испытывалъ алюминіевый конденсаторъ въ цѣпи «говорящей» вольтовой дуги, схема которой, одна изъ наиболѣе примѣняемыхъ, показана на фиг. 2.

Здѣсь: M, N—зажимы отъ цѣпи постояннаго тока; R—добавочное сопротивленіе; L_1—реактивная катушка (съ большимъ коэффиці-

энтомъ самоиндукціи); A_1—амперметръ, D—вольтова дуга между углями *съ фителемъ* (длина дуги должна быть возможно больше); Al/Fe—алюминіевый конденсаторъ; L_2 и L_3 — двѣ катушки, навитыя на общемъ желѣзнымъ сердечникѣ (изъ проволокъ); B—батарея изъ нѣсколькихъ аккумуляторовъ; A_2—амперметръ; M — микрофонъ съ небольшимъ сопротивленіемъ.

Число витковъ катушекъ L_2 и L_3 было въ нашемъ опытѣ одно и то же (около 300). Проволока въ этихъ катушкахъ около 2 миллиметровъ діаметромъ. Длинный желѣзный сердечникъ имѣетъ около 5 см. діаметромъ.

Въ дугу мы посылали токъ силою отъ 10 до 15 амперъ; въ цѣпи микрофона сила тока была окола $1^1/_2$ ампера.

Поверхность алюминіеваго электрода конденсатора была въ нашемъ опытѣ около 1 кв. дециметра. Дуга «говорила» такъ же хорошо, какъ при обычномъ конденсаторѣ въ 20 микрофарадъ.

Спб. Университетъ
Физическій Институтъ.

Нѣкоторые случаи магнитныхъ вращеній въ перемѣнномъ электромагнитномъ полѣ.

Ник. Орлова.

Изучая механическія дѣйствія перемѣннаго магнитнаго поля, я случайно замѣтилъ, что небольшой желѣзный цилиндръ, положенный горизонтально внутри мѣднаго соленоида, начинаетъ вращаться около своей оси, если этотъ соленоидъ помѣстить сбоку полюсной части сердечника электромагнита, питаемаго перемѣннымъ токомъ.

Послѣдующіе опыты показали, что такое же вращательное движеніе желѣзнаго цилиндра наблюдается при замѣнѣ соленоида любой горизонтально расположенной трубкой, независимо отъ ея матеріала [1]), только бы она имѣла внутри достаточно гладкую поверхность и находилась достаточно близко къ сердечнику.

Опытъ хорошо удается съ отрѣзкомъ стекляной трубки.

Направленіе вращенія, возникающаго немедленно по замыканіи цѣпи электромагнита, зависитъ отъ относительнаго положенія желѣзнаго цилиндра и полюса электромагнита, *къ которому, въ данныхъ условіяхъ, движутся верхнія точки вращающагося въ трубкѣ цилиндра.*

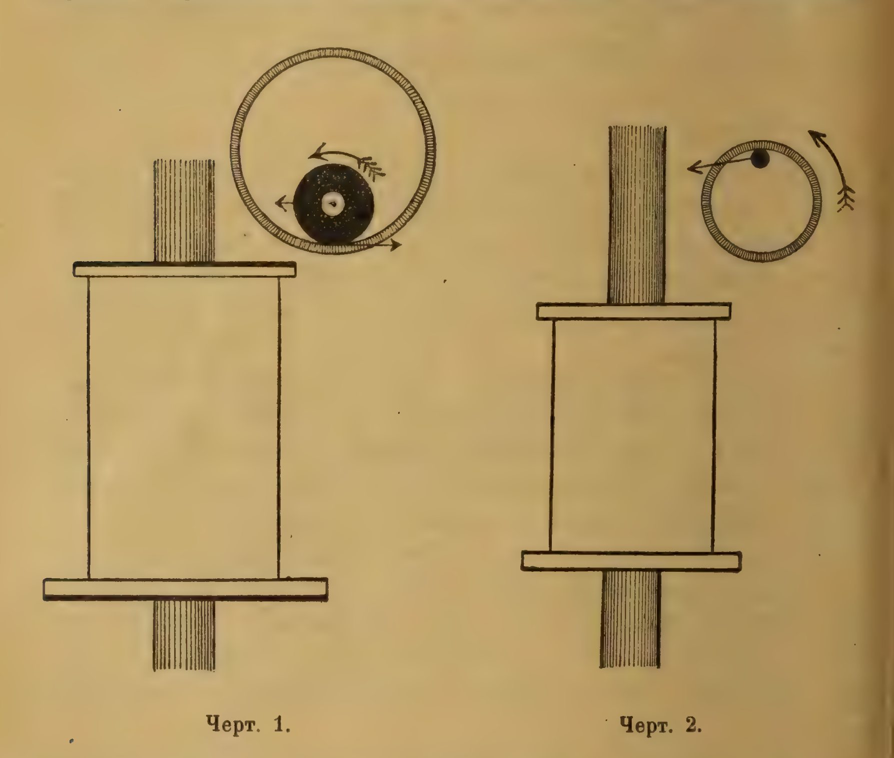
Этимъ явленіемъ, ранѣе мнѣ неизвѣстнымъ, я заинтересовался тѣмъ болѣе, что постоянное чередованіе намагничивающихъ цикловъ въ періодически измѣняющемся полѣ упомянутаго электромагнита давало, на первый взглядъ, нѣкоторый поводъ думать, не переходитъ ли въ данномъ случаѣ непосредственно въ механическую работу вращенія желѣзнаго цилиндра именно та часть энергіи перемѣннаго магнитнаго поля, которая,—если бы цилиндръ былъ неподвиженъ,—тратилась бы на его нагрѣваніе вслѣдствіе гистерезиса.

---

[1]) Исключая желѣза

Анализъ условій описываемаго вращенія показалъ однако, что тутъ дѣло сводится къ совокупному *механическому* дѣйствію на свободно лежащій въ трубкѣ желѣзный цилиндръ *прерывчатой* пондеромоторной силы магнитнаго поля и подъ угломъ къ ней направленной силы тяжести.

Дѣйствительно, всякій разъ, какъ устанавливается магнитный силовой потокъ, и линіи индукціи въ томъ или другомъ направленіи горизонтально пронизываютъ желѣзный цилиндръ, послѣдній, стремясь перемѣститься въ болѣе напряженную часть поля, взбирается по вогнутой поверхности трубки къ той сторонѣ ея, которая ближе къ сердечнику, при чемъ, прижимаемый съ значительной силой къ трубкѣ, онъ, вслѣдствіе тренія, катится, вращаясь въ направленіи, обозначенномъ на черт. 1 стрѣлкой.



Черт. 1. Черт. 2.

Когда исчезаетъ магнитное поле, тяжелый цилиндръ свободно скользитъ по гладкой поверхности, падая внизъ, и снова, затѣмъ притягиваемый къ сердечнику, опять катится въ прежнемъ направленіи кверху. Послѣдовательно повторяющееся сочетаніе этихъ двухъ формъ движенія и обусловливаетъ, благодаря быстротѣ пе-

ремѣнъ тока, *кажущуюся* непрерывность односторонняго вращательнаго движенія желѣзнаго цилиндра.

Ясно, что такого порядка *механическія* вращенія въ перемѣнномъ полѣ электромагнита можно варьировать различными способами. Я ограничусь однимъ, какъ мнѣ кажется, довольно типичнымъ примѣромъ.

Если на горизонтальный стальной или желѣзный прутикъ [1]), неподвижно укрѣпленный концами, надѣть легкій отрѣзокъ какой угодно трубки или, даже, свернутую въ трубку бумажку, то прутикъ, вибрируя вблизи полюса электромагнита, частыми послѣдовательными толчками въ стѣнку висящей на немъ трубки сообщаетъ послѣдней быстрое вращательное движеніе въ показанномъ на черт. 2 направленіи.

Односторонность вращенія зависитъ въ этомъ случаѣ отъ рѣзкаго затуханія отдѣльныхъ колебаній прутика, при каждомъ движеніи къ полюсу отдающаго трубкѣ большую часть получаемой имъ живой силы.

Считая описанное явленіе достаточно разъясненнымъ и значительно болѣе заинтересованный подсказаннымъ имъ вопросомъ о возможности чисто магнитныхъ вращеній желѣзной массы въ перемѣнномъ магнитномъ полѣ, я предпринялъ дальнѣйшія изслѣдованія въ указанномъ направленіи.

Опыты обнаружили слѣдующіе, поучительные въ этомъ отношеніи, факты.

1. Если въ магнитномъ меридіанѣ электромагнитной катушки, снабженной достаточно длиннымъ проволочнымъ сердечникомъ и питаемой перемѣннымъ токомъ [2]), помѣстить подвижное на оси *желѣзное* колесо или дискъ, то непосредственно при замыканіи тока движенія не наблюдается. Дискъ остается въ покоѣ, реагируя на измѣненія поля лишь соотвѣтственнымъ повышеніемъ температуры. Но достаточно легкимъ толчкомъ сообщить такому диску вращеніе въ направленіи, указанномъ на черт. 3, чтобы онъ, постепенно развивая угловую скорость до возможнаго при данныхъ условіяхъ максимума, продолжалъ затѣмъ непрерывно вращаться, пока на него дѣйствуетъ перемѣнное магнитное поле. Если начальный толчокъ данъ диску въ направленіи противоположномъ

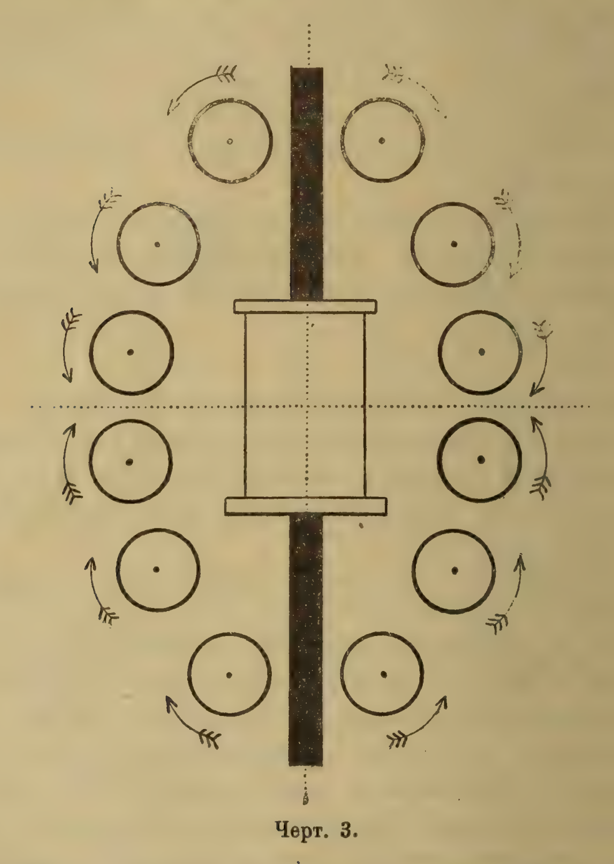
[1]) Вязальную иглу.

[2]) Сила тока проходившаго чрезъ электромагнитъ была 15—20 амперъ.

показанному, то полученное дискомъ движеніе замѣтно тормазится до полной остановки.

2. При тѣхъ же условіяхъ на колесо, сдѣланное изъ красной мѣди, [1]) перемѣнное поле замѣтнаго вліянія не оказываетъ.

3. *Желѣзный дискъ, разрѣзанный по радіусамъ на секторы, вращается въ перемѣнномъ полѣ электромагнитной катушки совершенно такъ же, какъ сплошной.*



Черт. 3.

Приведенными опытами достаточно устанавливается основной магнитный характеръ причинъ, это вращеніе вызывающихъ.

Для правильнаго пониманія деталей явленія существенно важно рѣшить, создается ли вращающая желѣзный дискъ пара уже послѣ того, какъ внѣшняя сила повернетъ его въ силовомъ потокѣ электромагнита на нѣкоторый уголъ, или моментъ вращенія возникаетъ

---

[1]) Я пользовался колесомъ отъ прибора Barlow'a.

для диска одновременно съ образованіемъ перемѣннаго поля и только является недостаточнымъ, въ относительно грубой обстановкѣ опыта, для самостоятельнаго преодолѣнія тренія на оси диска въ началѣ движенія.

Имѣющіяся въ настоящее время фактическія данныя заставляютъ, повидимому, признать справедливость послѣдняго. Самый механизмъ явленія представляется при этомъ весьма простымъ и понятнымъ.

При каждомъ переходѣ магнитодвижущей силы катушки чрезъ нуль, очевидно должны являться, какъ слѣдствіе гистерезиса, пондеромоторныя силы между двумя только что въ общемъ потокѣ намагнитившимися желѣзными массами — сердечникомъ катушки и дискомъ; въ то же время условія равновѣсія, вообще говоря, нарушаются, такъ какъ ближайшій полюсъ сердечника стремится повернуть дискъ и поставить его магнитную ось въ направленіи линій своего собственнаго, *вторичнаго*, такъ сказать, поля. Если движеніе въ этомъ смыслѣ осуществилось [1]), слѣдующій, обратный магнитный потокъ катушки, перемагничивая поляризованный дискъ, очевидно, будетъ вращать его въ томъ же направленіи дальше, а затѣмъ, исчезая, въ свою очередь уступитъ активную въ этомъ отношеніи роль опять вторичному полю сердечника и т. д.

Съ указанной точки зрѣнія слѣдуетъ ждать, что, усиливъ вращающій моментъ вторичнаго поля, удастся заставить желѣзный дискъ начать вращеніе самостоятельно. Проще всего для этого сдѣлать желѣзный сердечникъ у катушки сплошнымъ, такъ какъ тогда паразитные токи, въ немъ возникающіе при періодическихъ смѣнахъ магнитодвижущей силы, съ своей стороны, усилятъ наблюдаемый эффектъ гистерезиса.

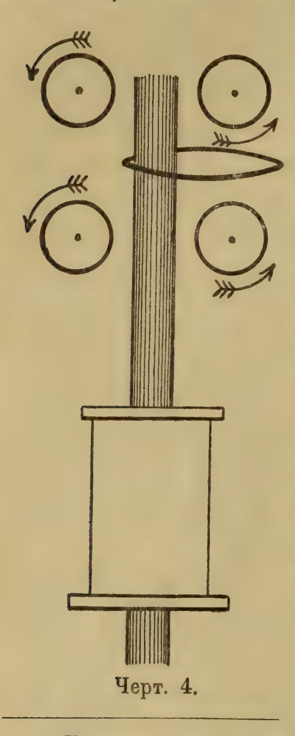
И дѣйствительно, когда проволочный сердечникъ электромагнита я замѣнилъ стержнемъ изъ полосового желѣза той же длины, *дискъ сразу самъ, безъ толчка, началъ быстро вращаться.*

Достигаемая въ такомъ случаѣ вращающимся дискомъ скорость много превышаетъ скорость, имъ развиваемую при описанныхъ выше опытахъ съ проволочнымъ сердечникомъ, и явленіе легко наблюдать безъ особыхъ предосторожностей даже на довольно значительномъ разстояніи отъ катушки. Направленіе вращенія, въ зависимости отъ положенія диска въ различныхъ квадрантахъ поля, остается такимъ же, какъ и въ предшествовавшихъ опытахъ (см. черт. 3).

---

[1]) Напр. вслѣдствіе толчка.

Тѣ же результаты въ смыслѣ интенсивности вращенія получаются, если соотвѣтствующая часть *проволочнаго* сердечника окружена замкнутымъ металлическимъ проводникомъ (мѣднымъ кольцомъ). Въ такомъ случаѣ, конечно, главная роль принадлежитъ уже не вторичному полю сердечника, а болѣе сильному магнитному полю, создаваемому индуктированными въ замкнутомъ кольцевомъ проводникѣ токами, и направленіе вращенія желѣзнаго диска должно мѣняться отъ того, находится ли подвижной дискъ въ сферѣ внутренняго магнитнаго потока, пронизывающаго отверстіе кольца, или захватывается возвратной частью потока, обтекающей контуръ проводника снаружи. Эта зависимость легко подтверждается на опытѣ, если взять кольцо достаточно большого, по сравненію съ вращающимся дискомъ, діаметра, какъ показано на черт. 4 [1]).



Черт. 4.

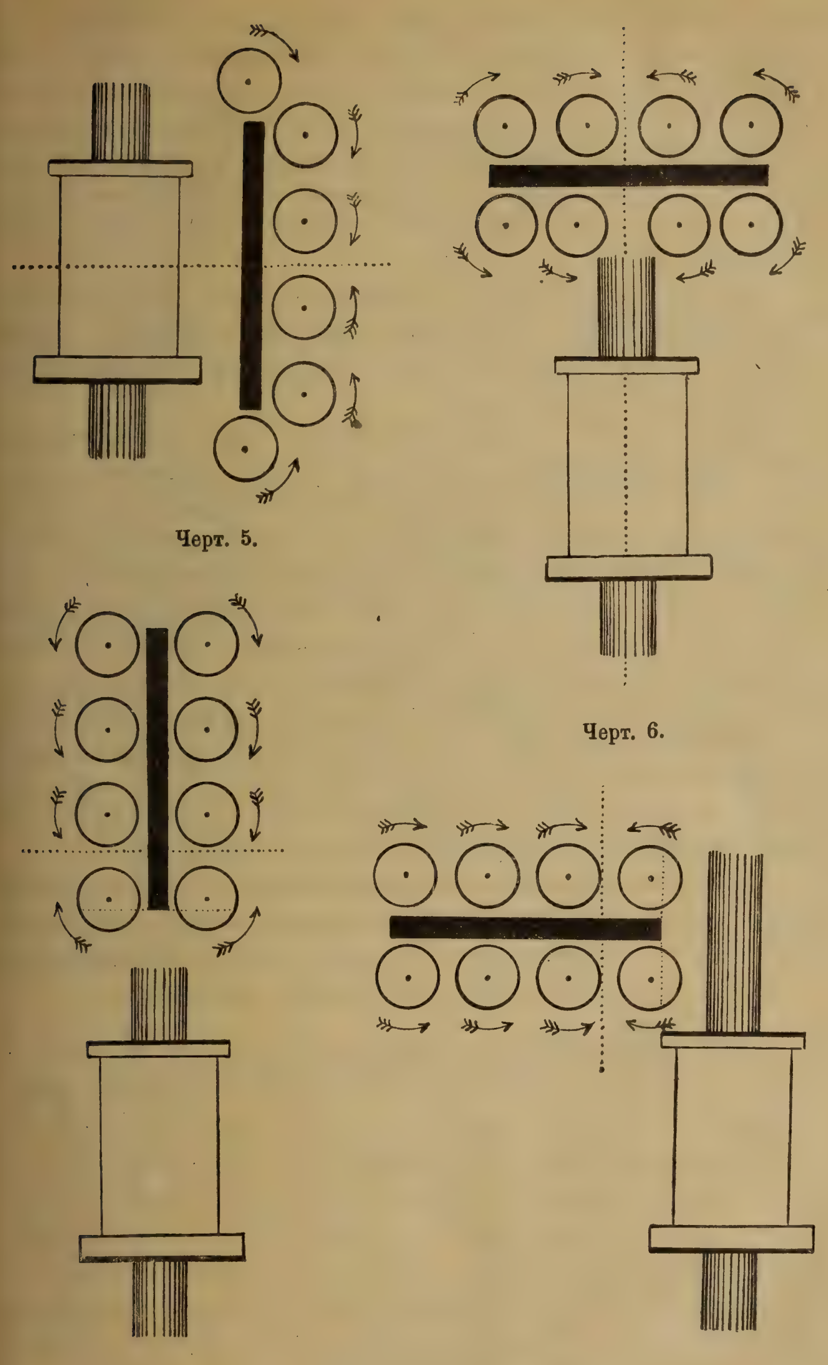
Съ предложеннымъ ранѣе объясненіемъ вполнѣ согласуется дѣйствіе на подвижный желѣзный дискъ [2]) желѣзной пластины, когда она помѣщается въ плоскости диска во внѣшнемъ полѣ катушки, такъ какъ

---

[1]) Когда мое сообщеніе уже печаталось, я нашелъ въ Wien. Ber. (Bd. CII. Abth. IIa, 1893) статью J. Dechant'a, близко касающуюся разсматриваемаго здѣсь вопроса. Исходя изъ элементарныхъ уравненій колебательнаго движенія, Dechant показываетъ, что, если по длинѣ желѣзнаго стержня дѣйствуютъ на нѣкоторомъ разстояніи одна отъ другой двѣ перемѣнныя намагничивающія силы, при одинаковомъ періодѣ обладающія опредѣленной разницей фазъ, то должны получаться продольно бѣгущія въ стержнѣ *волны намагничиванія*, направленіе движенія которыхъ можетъ быть обнаружено, по мнѣнію автора, *замѣченнымъ имъ вращеніемъ желѣзнаго диска, помѣщеннаго вблизи намагничиваемаго стержня.* Такими поступательными волнами въ сердечникѣ электромагнита Dechant думаетъ объяснить нѣкоторые случаи вращательныхъ движеній, описанныхъ E. Thomson'омъ.

Только что приведенный мною опытъ съ одѣтымъ на сердечникъ электромагнита кольцомъ большого діаметра показываетъ, что вращеніе желѣзнаго диска не всегда совпадаетъ съ направленіемъ принимаемой Dechant'омъ магнитной волны въ сердечникѣ. Впослѣдствіи я имѣю въ виду снова вернуться къ этому предмету.

[2]) Сплошной или разрѣзанный на секторы.



Черт. 5.

Черт. 6.

Черт. 7.

Черт. 8.

такая пластина — въ любомъ мѣстѣ перемѣннаго магнитнаго потока,—также создавая кругомъ себя при измѣненіяхъ поля катушки вторичное поле, должна, очевидно, нарушать равновѣсіе близкаго къ ней подвижного диска и вращать его въ опредѣленную сторону.

Для краткости, важнѣйшія относительныя положенія пластины и диска въ полѣ катушки и направленіе *самостоятельно* возникающихъ при этомъ вращательныхъ движеній диска представлены на черт. 5—8.

Уже съ перваго взгляда приложенная схема невольно вызываетъ представленіе о своего рода магнитныхъ вихряхъ, охватывающихъ кругомъ желѣзную массу, неподвижно помѣщенную въ перемѣнномъ магнитномъ полѣ.

Такая картина, въ сущности, весьма близко соотвѣтствуетъ истинной природѣ явленія. Кусокъ желѣза, внесенный въ періодически измѣняющійся магнитный потокъ, *отставая отъ него въ своей фазѣ*, является источникомъ самостоятельныхъ вторичныхъ теченій, идущихъ подъ угломъ къ основному; его присутствіе, очевидно, должно вызывать особыя возмущенія перемѣннаго магнитнаго поля, создавать—по обѣ стороны его нейтральной зоны—особые магнитные круговороты, обладающіе въ любомъ осевомъ сѣченіи свойствами обыкновеннаго [1]) вращающагося магнитнаго поля, и наблюдаемое при этомъ энергичное вращеніе желѣзнаго диска, иллюстрируя непрерывное вращеніе поля, представляетъ лишь варіантъ феномена Ferraris'а, основанный непосредственно на опаздываніи перемѣнныхъ магнитныхъ потоковъ въ желѣзѣ [2]),

При соотвѣтствующемъ размѣщеніи желѣзныхъ пластинъ около диска, скорость вращенія послѣдняго очень велика и позволяетъ надѣяться, что описанное явленіе можетъ найти и техническія примѣненія, хотя бы, напр., въ электрическихъ счетчикахъ.

Апрѣль 1902 г.
Физическая Лабораторія Военно-Медицинской Академіи.

---

[1]) Эллиптическаго.

[2]) Нѣкоторые изъ извѣстныхъ опытовъ проф. E. Thomson'а, напр. вращеніе колеса, помѣщеннаго вблизи заостреннаго полюснаго наконечника электромагнита, повидимому, слѣдуетъ разсматривать именно съ этой точки зрѣнія.

Нѣсколько словъ по поводу статьи В. Я. Курбатова.

(Ж. Ф. Х. О. 1902 г., вып. 3).

П. Котурницкаго.

Я намѣренъ коснуться только попытки автора показать, что «законъ Трутона, найденный эмпирически, легко вывести изъ формулы Клаузіуса-Клапейрона»:

$$r = AT(s-\sigma)\,\frac{dp}{dt}, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

гдѣ r — теплота парообразованія, T темпер. кипѣнія подъ давл. p; s и σ — уд. объемы пара и жидкости.

Авторъ статьи (стр. 269) разсуждаетъ такъ: «Если въ ней (въ форм. 1) пренебречь объемомъ жидкости σ и замѣнить s (объемъ пара) выраженіемъ:

$$s = \frac{1}{\delta_0 m} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{273},$$

гдѣ «δ_0—абсолютный вѣсъ 1 мол. водорода, m—молекулярный вѣсъ вещества, то получимъ:

$$rm = \frac{A}{273\delta_0} \cdot T^2\,\frac{dp}{dt}\,.\text{»} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Но «де-Генъ показалъ, на основаніи опытныхъ данныхъ, что величины $T\frac{dp}{dt}$ весьма постоянны при 760 mm. давленія».

Отсюда вытекаетъ законъ Трутона, по которому, при 760 mm. давленія:

$$\frac{rm}{T} = \text{Const}.$$

Однако такимъ образомъ законъ Трутона можетъ быть признанъ слѣдствіемъ форм. (1) лишь въ предположеніи постоянства $T\frac{dp}{dt}$, а такъ какъ такое постоянство можетъ быть установлено только чисто опытнымъ путемъ, то и законъ Трутона еще нельзя считать неизбѣжнымъ теоретическимъ слѣдствіемъ форм. (1). Но авторъ тотчасъ указываетъ, что «можно нѣсколько иначе получить тотъ же результатъ. Подставивъ въ равенство Клаузіуса-Клапейрона ms изъ $pms = RT$ газоваго уравненія Клапейрона, получимъ:

$$mr = RT^2\,\frac{dp}{pdt} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

или

$$\frac{mr}{T} = R\frac{lgp}{lgT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Отсюда, ссылаясь на ученіе Ванъ-деръ-Вальса, авторъ утверждаетъ, что «законъ Трутона не есть простое совпаденіе, но общій законъ для всѣхъ нормальныхъ жидкостей».

Какимъ однако образомъ изъ форм. (3) авторъ находитъ форм. (4)?

Даже обратно, изъ форм. (4) можно вывести форм. (3) только если признать уже доказаннымъ то именно, что авторъ еще желаетъ доказать (т. е. общность закона Трутона). Дѣйствительно только допустивъ, что

$$\frac{lgp}{lgT} = \text{Const.} = \frac{mr}{RT},$$

$$\text{или } lgp = C \cdot lgT,$$

имѣемъ право утверждать, что и

$$\frac{dp}{p} = C\,\frac{dT}{T},$$

слѣдовательно, что форм. (3) является математическимъ слѣдствіемъ форм. (4).

И такъ попытка автора установить законъ Трутона на основаніи чисто теоретическихъ соображеній, какъ «обшій законъ для всѣхъ норм. жидкостей», не представляется намъ достаточно обоснованною.

Позволимъ себѣ еще одно замѣчаніе, касающееся постоянства $T\,\frac{dp}{dt}$. Если, пользуясь таблицами Цейнера (Zeuner) въ концѣ тома II «Technische Thermodynamik», опредѣлить путемъ интерполяціи (кромѣ воды) значенія

$AT\frac{dp}{dt} = \frac{T}{424}\frac{dp}{dt}$ [1]), при 760 mm. давленія, то найдемъ слѣдующіе результаты:

Вода.	Эфиръ.	Алкоголь.	Ацетонъ.	Хлороформъ.
325	268	340	275	271

Хлор. углеродъ.	Сѣрн. углеродъ.	Амміакъ.	Хлороформъ.
257	252	291	284

Въ среднемъ 285, причемъ наибольшія отступленія отъ средней величины представляютъ вода (+14%), алкоголь (+19%) и сѣрнистый углеродъ (—12%).

---

[2]) При p въ kg на m^2.

ПРОТОКОЛЪ

204 (254)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

9-го апрѣля 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуетъ 29 членовъ.

1) Обсужденіе проекта неутвержденныхъ еще §§ правилъ Физическаго Отдѣленія въ виду недостаточнаго числа присутствующихъ членовъ отлагается до слѣдующаго засѣданія согласно § 18 правилъ Отдѣленія. (Проектъ этихъ §§ въ редакціи, выработанной совѣтомъ, былъ разосланъ заблаговременно городскимъ членамъ Отдѣленія).

По предложенію нѣкоторыхъ членовъ постановлено напомнить въ повѣсткахъ къ предстоящему засѣданію, что въ немъ должно состояться окончательное обсужденіе правилъ Отдѣленія независимо отъ числа присутствующихъ членовъ.

2) Предсѣдатель заявляетъ, что въ виду пропуска одного очереднаго засѣданія Отдѣленія передъ Рождествомъ 1901 года совѣтъ назначилъ дополнительное засѣданіе на 30 апрѣля сего года.

3) Выборы 3-хъ членовъ ревизіонной комиссіи и 2-хъ членовъ совѣта Р. Ф. Х. О. отъ Физическаго Отдѣленія на основаніи § 18 правилъ Отдѣленія отлагается на 30 апрѣля.

4) Предсѣдатель сообщаетъ о желаніи вступить въ число членовъ отдѣленія Александра Константиновича Погорѣлко, профессора Технологическаго института въ Харьковѣ (рекомендуютъ Н. А. Гезехусъ, Н. Г. Егоровъ, В. К. Лебединскій).

5) Предсѣдатель сообщаетъ о пожертвованіи Ѳ. Ѳ. Петрушевскимъ въ библіотеку отдѣленія слѣдующихъ 22-хъ книгъ:

1) Ch. Briot. Essais sur la théorie mathématique de la lumière. Paris. 1864.

2) R. Clausius. Die Potentialfunction und das Potential. Leipzig. 1877. 2 Aufl.

3) Ch. Gauss. Méthode des moindres carrés, trad. par J. Bertrand. Paris. 1855.

4) G. A. Hirn. Recherches sur l'equivalent mecanique de la chaleur. Paris. 1858.

5) E. Menu de Saint-Mesmin. Problèmes de Mathématiques et de physique. 3 ed. Paris, 1871.

6) Fr. X. Moth. Ueber die Theorie des Lichtes (nach A. Cauchy frei bearbeitet). Wien. 1842.

7) I. A. Клейберъ. Астрономич. теорія падающихъ звѣздъ. Спб. 1884.

8) I. A. Клейберъ. Сглаживаніе рядовъ наблюденій по способу наименьшихъ квадратовъ. Казань. 1888.

9) C. S. Cornelius. Grundzüge einer Molecularphysik. Halle. 1866.

10) Th. Hoh. Compendium der Physik. Erlangen. 1866.

11) Ан. Надеждинъ. Этюды по сравнительной физикѣ. Кіевъ. 1888.

12) М. Авенаріусъ. О термоэлектричествѣ. Разсужденіе на степень магистра физики. Спб. 1864.

13) Н. А. Зворыкинъ. Изслѣдованіе о психрометрѣ. Москва. 1884.

14) F. Petruschefsky. Untersuchungen ueber die Eigenschaften des galvanisch. Elementes.

15) Краевичъ. Теоретическое изслѣдованіе упругости паровъ въ насыщенномъ состояніи. Спб. 1891.

16) Б. Станкевичъ. Опытное изслѣдованіе теплопроводности орган. жидкостей и идеи о строеніи жидкостей.

17) Н. Жуковскій. Опредѣленіе силовой функціи по данному семейству траэкторій. Москва. 1890.

18) В. Делленъ. О прохожденіи Венеры черезъ дискъ солнца. Спб. 1870.

19) Д. Дубяго. Изслѣдованіе орбиты спутника Нептуна. Спб. 1878.

20) I. Сомовъ. Раціональная механика, часть I, Спб. 1872.

21) I. Сомовъ. Раціональная механика, часть II, вып. II. Спб. 1877.

22) П. Сомовъ. Кинематика подобно измѣняемой системы двухъ измѣреній. Разсужденія на ст. магистра прикладной математики. Спб. 1885.

Кромѣ того Θ. Θ. Петрушевскій прислалъ для раздачи членамъ отдѣленія 49 экземпляровъ книги: «Сравнительныя таблицы десятичныхъ и русскихъ мѣръ. Составили Θ. Θ. Петрушевскій и Н. С. Еремѣевъ».

Постановлено благодарить жертвователя.

6) Читается списокъ доставленныхъ въ библіотеку брошюръ.

7) А. А. Брандтъ дѣлаетъ сообщеніе: «Упрощенный выводъ нѣкоторыхъ правилъ термодинамики».

8) Б. Л. Розингъ дѣлаетъ сообщеніе: «О переносѣ вещества проводниковъ электрическимъ токомъ».

Замѣчанія дѣлаютъ: Ч. К. Скржинскій, Д. А. Лачиновъ, Е. А. Роговскій.

Докладъ будетъ напечатанъ въ журналѣ Общества.

9) В. Ф. Миткевичъ дѣлаетъ сообщеніе: «Къ вопросу объ обратной электродвижущей силѣ вольтовой дуги».

Замѣчанія дѣлаютъ Б. Л. Розингъ, Ф. Н. Индриксонъ и Д. А. Лачиновъ.

Докладъ будетъ напечатанъ въ журналѣ Общества.

10) Н. А. Орловъ дѣлаетъ сообщеніе: «Нѣкоторые варіанты опытовъ Элюгю Томсона съ электромагнитомъ, питаемымъ перемѣннымъ токомъ».

Сообщеніе сопровождается опытами и вызываетъ оживленный обмѣнъ мнѣній.

11) Въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія брошюры:

Н. Г. Егоровъ. Магнитное поле. Рѣчь произнесенная въ Общемъ Собраніи II-го Всероссійскаго Электротехническаго съѣзда.

А. Л. Гершунъ. Физика (оттиски изъ Энциклопед. Словаря).

ПРОТОКОЛЪ

205 (255)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

30-го апрѣля 1902 г.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Въ засѣданіи присутствуетъ 33 члена.

1) Отдѣленіемъ утверждаются безъ возраженій непринятые ещё параграфы правилъ Отдѣленія въ редакціи, выработанной совѣтомъ.

§ 1. Избраніе въ члены Физ. Отдѣленія лицъ, заявившихъ своевременно о своемъ желаніи вступить въ составъ Общества, можетъ производиться только въ томъ засѣданіи, на которомъ присутствуетъ кромѣ должностныхъ лицъ еще не менѣе 10 членовъ. Вновь избранный членъ представляется Отдѣленію предсѣдателемъ.

§ 2. Членскіе взносы могутъ быть годовые и единовременные. Годовой взносъ—10 рублей для городскихъ членовъ, 5 рублей для иногородныхъ и единовременный 100 рублей, для пожизненныхъ. Членскій взносъ уплачивается въ теченіе года. Если членъ избранный въ засѣданіи послѣ 1-го сентября не желаетъ получить журнала Общества за годъ своего вступленія, онъ дѣлаетъ взносъ съ начала слѣдующаго года.

§ 3. Члены отдѣленія пользуются правомъ голоса въ засѣданіяхъ, могутъ предлагать новыхъ членовъ и получаютъ журналъ Общества.

Примѣчаніе 1-е. Право голоса можетъ быть передаваемо отсутствующими членами письмомъ на имя предсѣдателя только на вопросы, рѣшаемые баллотировкой (напримѣръ при избраніи должностныхъ лицъ, при рѣшеніи денежныхъ вопросовъ и т. п.). Одному и тому же лицу не можетъ быть передано болѣе одного голоса. О предстоящихъ баллотировкахъ сообщается въ повѣсткахъ.

Примѣчаніе 2-е. Желающіе сдѣлать предложеніе, касающееся дѣятельности Отдѣленія, или возбудить какой нибудь вопросъ, вносятъ ихъ письменно въ Совѣтъ Отдѣленія.

§ 4. Членамъ Отдѣленія, не уплатившимъ до конца текущаго года своего членскаго взноса, прекращается высылка журнала Р. Ф.-Х. Об—ва. Лица, не уплатившія членскаго взноса въ теченіе 2 лѣтъ, считаются выбывшими изъ числа членовъ Отдѣленія. Эти лица вновь зачисляются въ число членовъ, если сдѣлаютъ членскій взносъ за текущій годъ и уплатятъ недоимку за тотъ годъ, въ теченіе котораго они получали журналъ.

§ 5. Совѣтъ Отдѣленія состоитъ изъ должностныхъ лицъ Отдѣленія и 4 членовъ (2 городскихъ и 2 иногородныхъ), избираемыхъ Отдѣленіемъ.

§ 6 и 7 утверждены Отдѣленіемъ 12 февраля.

§ 8. Остальныя должностныя лица избираются на 2 года и вновь могутъ быть избираемы. 4 (четыре) члена Совѣта выбираются на 2 года, но ежегодно одинъ городской и одинъ иногородный выбываютъ по очереди (въ первомъ году по жребію) и вновь могутъ быть избраны только черезъ годъ. Подобнымъ же образомъ избираются два городскіе члена въ Совѣтъ Общества.

§ 9. Въ октябрьскомъ засѣданіи Отдѣленія предсѣдатель объявляетъ имена выбывающихъ должностныхъ лицъ и членовъ Совѣта, а также имена кандидатовъ, предлагаемыхъ на эти должности Совѣтомъ. Каждый членъ Отдѣленія можетъ въ этомъ засѣданіи предложить своихъ кандидатовъ. Списокъ предложенныхъ кандидатовъ разсылается гг. членамъ Отдѣленія. Выборы должностныхъ лицъ и членовъ Совѣта производятся въ декабрьскомъ засѣданіи Отдѣленія закрытой баллотировкой.

§ 10. Засѣданія Совѣта бываютъ очередныя и экстренныя, созываемыя предсѣдателемъ по собственному усмотрѣнію или по предложенію трехъ членовъ Совѣта. Засѣданія считаются состоявшимися, если кромѣ предсѣдательствующаго присутствуетъ не менѣе двухъ членовъ Совѣта. Дѣла въ немъ рѣшаются большинствомъ голосовъ открытой или закрытой баллотировкой.

Примѣчаніе 1-е. Члены Совѣта увѣдомляются дѣлопроизводителемъ по крайней мѣрѣ за два дня до засѣданія Совѣта повѣстками съ перечнемъ вопросовъ подлежащихъ обсужденію.

Примѣчаніе 2-е. При обсужденіи денежныхъ дѣлъ Отдѣленія въ Совѣтѣ обязательно присутствуетъ казначей, при обсужденіи дѣлъ касающихся журнала — редакторъ, по дѣламъ библіотеки — библіотекарь.

§ 11. Совѣтъ ведетъ всѣ дѣла Отдѣленія, сносится съ другими учеными обществами и учрежденіями, опредѣляетъ число и порядокъ засѣданій Отдѣленія; на обязанности Совѣта лежитъ также составленіе годичныхъ отчетовъ о дѣятельности Отдѣленія; отчеты эти докладываются на декабрьскомъ засѣданіи, на этомъ засѣданіи читается докладъ ревизіонной комиссіи. Совѣтъ разсматриваетъ письменныя предложенія членовъ Отдѣленія касательно дѣятельности Отдѣленія и со своими заключеніями вноситъ ихъ въ ближайшемъ засѣданіи на рѣшеніе Отдѣленія. Совѣтъ редактируетъ статьи и замѣтки полемическаго характера, предназначенныя для сообщенія въ засѣданіяхъ Отдѣленія и для напечатанія въ журналѣ. На разсмотрѣніе Совѣта редакторъ вноситъ и тѣ статьи, которыя онъ найдетъ почему-либо неудобными для печатанія. Членамъ, не уплатившимъ взноса за истекшій годъ, Совѣтъ посылаетъ послѣднее напоминаніе.

§ 12. Дѣлопроизводитель ведетъ протоколы засѣданія Совѣта и Отдѣленія, посылаетъ каждому вновь избранному члену извѣщеніе объ избраніи его, Уставъ Общества, правила Отдѣленія и расписаніе дней засѣданій. Онъ ведетъ всю корреспонденцію Совѣта и Отдѣленія.

Примѣчаніе 1-е. Протоколы засѣданій Совѣта Отдѣленія вписываются въ особую книгу и копіи съ нихъ разсылаются иногороднымъ членамъ Совѣта.

§ 13. Редакторъ завѣдуетъ изданіемъ журнала и приглашаетъ себѣ помощника, получающаго вознагражденіе по постановленію Совѣта, утвержденному Отдѣленіемъ.

§ 14. Казначей получаетъ всѣ суммы, поступающія въ Отдѣленіе, и производитъ уплату по счетамъ. Онъ завѣдуетъ имуществомъ Отдѣленія, кромѣ библіотеки, ведетъ отчетность денежныхъ дѣлъ Отдѣленія, принимаетъ членскіе взносы, пожертвованія и другія поступленія и записываетъ ихъ по отдѣльнымъ статьямъ. Вознагражденіе казначея опредѣляется Совѣтомъ и утверждается Отдѣленіемъ. Въ случаѣ избранія новаго казначея передача дѣлъ и имущества совершается черезъ посредство ревизіонной комиссіи. По требованію Совѣта казначей представляетъ справки о наличномъ состояніи и движеніи суммъ. Полученныя имъ суммы онъ вноситъ на текущій счетъ, оставляя у себя только авансъ на текущіе расходы по Отдѣленію. Послѣ 1-го октября каждаго года казначей посылаетъ члену, не уплатившему своего взноса за текущій годъ, напоминаніе на особомъ печатномъ бланкѣ. Послѣ выхода № 9 жур-

нала онъ посылаетъ недоимщикамъ второе напоминаніе и затѣмъ довѣреннаго за полученіемъ недоимки. Ревизіонной комиссіи онъ представляетъ списокъ не уплатившихъ взноса за истекшій годъ, списокъ членовъ выбывающихъ вслѣдствіе невзноса двухлѣтней недоимки, а также инвентарь имущества Отдѣленія. Казначей завѣдуетъ разсылкой журнала.

§ 15. Библіотекарь завѣдуетъ имуществомъ библіотеки и отвѣтственѳнъ за его сохранность. Библіотекарь можетъ избирать себѣ помощника, утверждаемаго Совѣтомъ. Вознагражденіе библіотекарю опредѣляется Совѣтомъ и утверждается Отдѣленіемъ. Правила пользованія и управленія библіотекой Отдѣленія устанавливается Совѣтомъ Отдѣленія.

§ 16. Въ декабрьскомъ засѣданіи Отдѣленіе закрытой баллотировкой избираетъ на годъ ревизіонную комиссію, состоящую изъ трехъ лицъ. Комиссія ревизуетъ всю денежную отчетность и имущество Отдѣленія, просматриваетъ списки недоимщиковъ и свой отчетъ представляетъ въ Совѣтъ по крайней мѣрѣ за недѣлю до декабрьскаго собранія. При перемѣнѣ казначея ревизіонная комиссія передаетъ всѣ дѣла и имущество Отдѣленія новому казначею.

Примѣчаніе. Члены Совѣта и другія должностныя лица не могутъ быть членами ревизіонной комиссіи.

17. Обычныя засѣданія Отдѣленія происходятъ въ дни и часы, назначенные Совѣтомъ. Въ декабрѣ происходитъ годовое засѣданіе Отдѣленія, на которомъ читаются отчетъ о дѣятельности Отдѣленія и отчетъ ревизіонной комиссіи и производится выборъ должностныхъ лицъ, членовъ Совѣта Отдѣленія и Совѣта Общества, а также членовъ ревизіонной комиссіи на будущій годъ. Экстренныя засѣданія Отдѣленія могутъ быть созваны предсѣдателемъ по своему усмотрѣнію или по постановленію Совѣта или по письменному мотивированному заявленію не менѣе 10 членовъ Отдѣленія.

§ 18 утвержденъ Отдѣленіемъ 12-го февраля.

2) Производятся выборы трехъ членовъ ревизіонной комиссіи, на основаніи § 16 Правилъ закрытою баллотировкою.

По производству счета голосовъ оказываются избранными: В. В. Скобельцинъ (17 гол.), В. Л. Розенбергъ (13 гол.), А. Л. Корольковъ (11 гол.). По предложенію предсѣдателя слѣдующіе по большинству голосовъ Н. А. Смирновъ и М. А. Шателенъ считаются кандидатами въ члены ревизіонной комиссіи.

3) Производятся выборы двухъ членовъ Совѣта Р. Физ.-Хим.

Общества отъ физическаго Отдѣленія, на основаніи § 8 Правилъ закрытою баллотировкою.

По производству счета голосовъ оказываются избранными: С. Я. Терешинъ (15 гол.) и М. А. Рыкачевъ (9 гол.).

4) Избраны единогласно членами Р. Ф.-Х. О. по Физическому Отдѣленію (на основаніи § 5 Устава Общества) Евгеній Львовичъ Коринөскій, Александръ Андреевичъ Брандтъ, Валеріанъ Валеріановичъ Шипчинскій и Александръ Александровичъ Червенъ-Водали.

5) Утверждается предложеніе Совѣта о выдачѣ авторамъ статей физическаго отдѣла журнала Общества безвозмездно 100 оттисковъ; приэтомъ принимается предложеніе В. В. Лермантова просить редактора отдѣла, съ цѣлью удешевленія оттисковъ, располагать статьи такъ, чтобы не приходилось переверстывать при изготовленіи оттисковъ.

6) Утверждается вознагражденіе помощнику редактора въ размѣрѣ 200 руб. и библіотекарю въ размѣрѣ 150 руб. въ годъ.

7) Предсѣдатель сообщаетъ о предложеніи постояннаго комитета Всероссійскихъ Электротехническихъ Съѣздовъ избрать представителей отъ Физическаго Отдѣленія для участія въ трудахъ комитета по подготовленію Международнаго Съѣзда электриковъ.

Постановлено просить Н. Г. Егорова и А. С. Попова быть представителями Отдѣленія въ названномъ комитетѣ.

8) Предсѣдатель доводитъ до свѣдѣнія присутствующихъ гг. членовъ о неожиданной кончинѣ А. Корню, бывшаго непремѣннымъ членомъ Физическаго Отдѣленія въ качествѣ Президента Французскаго Физическаго Общества.

Н. Г. Егоровъ въ краткой рѣчи очерчиваетъ научныя заслуги почившаго ученаго.

По предложенію Н. Г. Егорова присутствующіе почтили память А. Корню вставаніемъ, и постановили послать Французскому Физическому Обществу телеграмму съ выраженіемъ соболѣзнованія.

9) Б. Л. Розингъ дѣлаетъ сообщеніе: «О новомъ способѣ селективной сигнализаціи». (Напечатано въ журналѣ «Электротехникъ»).

10) В. Ф. Миткевичъ дѣлаетъ сообщеніе: «О примѣненіи алюминіеваго конденсатора для полученія поющей дуги». (Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ Общества).

ПРОТОКОЛЪ

206 (256)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

7-го мая 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуетъ 35 членовъ.

1) Предсѣдатель сообщаетъ, что на имя Президента Русскаго Физико-Химическаго Общества получено приглашеніе отъ Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Новороссійскомъ Университетѣ къ участію въ подпискѣ на учреждеіе стипендіи имени А. О. Ковалевскаго въ названномъ университетѣ для студентовъ естественнаго отдѣленія физико-математическаго факультета.

Предлагается присутствующимъ листъ для подписки.

2) Н. Г. Егоровъ доводитъ до свѣдѣнія присутствующихъ членовъ о приглашеніи отъ организаціоннаго комитета конгресса естествоиспытателей и врачей сѣвера учавствовать на конгрессѣ, имѣющемъ быть въ Гельсингфорсѣ, отъ 7 до 12 іюля 1902 года (по новому стилю).

3) Предсѣдатель сообщаетъ, что Совѣтомъ Отдѣленія предположено обратиться къ русскимъ физикамъ съ просьбою объ участіи въ Физическомъ отдѣлѣ журнала Общества присылкою своихъ статей или резюме ихъ работъ, помѣщенныхъ въ другихъ журналахъ.

Постановлено отпечатать и разослать это приглашеніе [1]).

4) Предсѣдатель сообщаетъ, что Совѣтомъ назначены слѣдующіе дни засѣданій Отдѣленія въ осеннемъ полугодіи 1902 года: 10 сентября, 8 октября, 12 ноября, 10 декабря.

5) Товарищъ дѣлопроизводителя сообщаетъ о вновь поступившей книгѣ въ библіотеку Отдѣленія и о присылкѣ 10 экземпляровъ журнала «Электричество» (№ 5, 1902 г.) и 15 экземпляровъ бро-

---

[1]) Текстъ приглашенія приложенъ далѣе тотчасъ вслѣдъ за протоколомъ.

шюры В. К. Лебединскаго «Ученіе объ электрической искрѣ»— для раздачи присутствующимъ членамъ.

6) Н. А. Булгаковъ дѣлаетъ сообщеніе: «Къ разсчету емкости плоскаго конденсатора».

Замѣчаніе дѣлаетъ Н. А. Гезехусъ.

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ Общества.

7) А. С. Поповъ дѣлаетъ сообщеніе: «Приборъ, регистрирующій напряженіе электрическаго поля атмосферы, для шаровъ-зондовъ и для змѣевъ».

Замѣчанія дѣлаютъ С. И. Савиновъ, С. А. Совѣтовъ.

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ Общества.

8) Избирается единогласно членомъ Р. Ф.-Х. Общества по Физическому Отдѣленію А. К. Погорѣлко.

9) Предсѣдатель сообщаетъ, что Н. А. Умовъ и Ѳ. Н. Шведовъ прислали письма съ благодарностью Физическому Отдѣленію по поводу избранія ихъ въ члены Совѣта Отдѣленія.

10) Н. А. Гезехусъ дѣлаетъ сообщеніе: «О манометрическомъ гигрометрѣ».

Замѣчанія дѣлаютъ Н. Г. Егоровъ, А. Л. Гершунъ, В. К. Лебединскій, В. Л. Розенбергъ, В. В. Скобельцинъ.

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ.

11) С. И. Савиновъ дѣлаетъ сообщеніе: «Нѣсколько словъ о двухъ случаяхъ электрическаго разряда при пусканіи змѣевъ».

Замѣчанія дѣлаютъ: Н. Г. Егоровъ, Н. А. Гезехусъ, В. К. Лебединскій, Ч. К. Скржинскій, В. Ф. Миткевичъ, Е. А. Роговскій.

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ.

12) В. К. Лебединскій дѣлаетъ сообщеніе: «Дѣйствіе X-лучей на заряженный проводникъ».

Замѣчаніе дѣлаетъ Н. А. Гезехусъ.

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ Общества.

13) А. Л. Гершунъ: а) показываетъ опытъ Керра съ нитробензоломъ; б) демонстрируетъ поляризаціонную призму Аронса; в) демонстрируетъ часовой механизмъ Chauvin et Arnoux (Paris) съ магнитнымъ торможеніемъ; г) объясняетъ литографированныя схемы динамомашинъ, примѣняемыя имъ при практическихъ занятіяхъ со слушателями Артиллерійскихъ офицерскихъ классовъ въ Кронштадтѣ.

Въ библіотеку Отдѣленія поступилъ № 11 Дневника XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей.

М. Г.

Совѣтъ Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества, идя навстрѣчу неоднократно выражавшемуся на Съѣздахъ Естествоиспытателей и отдѣльными лицами желанію имѣть въ какомъ-либо изданіи полный сводъ работъ современныхъ русскихъ физиковъ, обращается ко всѣмъ ученымъ авторамъ съ покорнѣйшею просьбою присылать свои труды, имѣющіе отношеніе къ физикѣ, въ полномъ или сокращенномъ видѣ, для напечатанія въ Журналѣ Русскаго Физико-Химическаго Общества, а также экземпляры или оттиски трудовъ, напечатанныхъ отдѣльно или въ какомъ-либо повременномъ русскомъ или заграничномъ изданіи, для помѣщенія рефератовъ о нихъ въ названномъ журналѣ.

Авторы статей, напечатанныхъ въ Физическомъ Отдѣлѣ Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества, получаютъ безплатно сто экземпляровъ оттисковъ.

Адресъ: С.-Петербургъ. Университетъ. Физическій Институтъ. Редактору Физическаго Отдѣла Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Предсѣдатель Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества

Опечатки въ статьѣ В. С. Игнатовскаго въ № 3 журнала.

Стран.	*Строка.*	*Напеч.*	*Слѣд. читать.*
56	6 св.	S_1	$r_1^2 S_1$
—	7 сн.	$\frac{\varphi_1}{\xi_1+\eta_1^2}$	$\frac{S_1}{\xi_1+\eta_1^2}$
57	1 св.	$\frac{T}{\sqrt{\xi^2+\eta^2}}$	$\frac{1}{\sqrt{\xi^2+\eta^2}}$
58	3 св.	$e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + \mathrm{Sin}\,\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}$	$e^{+\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}} + 2\,\mathrm{Sin}\,\frac{2\beta r}{\sqrt{2}}$

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Современные взгляды на намагниченіе свѣта.

Проф. Д. А. Гольдгаммера.

(Доложено на XI Съѣздѣ русскихъ естествоиспытателей и врачей въ Спб. 24-го декабря 1901 г.).

We are still in doubt as to the nature of electricity, whether it is one substance, two substances, or not a substance at all, or in which way it differs from matter and how it is connected with it.

Maxwell, Sc. pap. I, 468.

I.

1. Въ ноябрѣ 1845 года Фарадей (Faraday) сообщилъ Королевскому Обществу въ Лондонѣ о замѣчательномъ сдѣланномъ имъ открытіи: это былъ первый шагъ на пути обнаруженія тѣсной связи между явленіями свѣта съ одной стороны и явленіями электромагнитизма съ другой. Наблюденное знаменитымъ ученымъ явленіе, названное имъ «намагниченіемъ свѣта», состояло, какъ извѣстно, въ томъ, что въ прозрачныхъ твердыхъ и жидкихъ тѣлахъ пронизывающій ихъ лучъ прямолинейно поляризованнаго свѣта поворачиваетъ свою плоскость поляризаціи при намагниченіи тѣлъ. Фарадею не удалось подмѣтить этого вращенія лишь въ газахъ, да въ нѣкоторыхъ кристаллахъ, хотя онъ и не сомнѣвался въ томъ, что явленіе имѣетъ мѣсто для всѣхъ тѣлъ, во всѣхъ состояніяхъ. И дѣйствительно, эта догадка подтвердилась, хотя и много позже. Такъ, вращеніе въ газахъ оказалось настолько слабо, что понадобилось брать слои газа въ десятки метровъ толщиной, чтобы получить вращеніе плоскости поляризаціи въ нѣсколько минутъ

(У Беккереля (H. Becquerel) 27 метровъ воздуха дали вращеніе въ 6 минутъ). Такимъ образомъ проявленіе «намагниченія свѣта» оказалось общимъ свойствомъ всѣхъ *прозрачныхъ* средъ.

Болѣе 30 лѣтъ спустя въ 1877 г. соотечественникъ Фарадея, Керръ (J. Kerr), подмѣтилъ еще новый фактъ. При отраженіи прямолинейно поляризованнаго луча отъ *металлическаго* зеркала, отраженный лучъ, вообще говоря, является поляризованнымъ эллиптически. Прямолинейная поляризація однако сохраняется и притомъ въ начальной плоскости, если падающій лучъ поляризованъ въ плоскости паденія или нормально къ ней. Керръ и открылъ, что при отраженіи въ этихъ случаяхъ отъ *намагниченнаго* желѣза плоскость поляризаціи повертывается.

Позже оказалось, что явленіе имѣетъ болѣе сложный характеръ: къ отраженному лучу, который былъ до намагниченія, вслѣдствіе намагниченія прибавляется еще лучъ прямолинейно поляризованный, но въ плоскости перпендикулярной. Это такъ сказать «магнитный» лучъ: его фаза зависитъ лишь отъ физическихъ свойствъ желѣза, а амплитуда сверхъ того и отъ намагниченія. Благодаря этому, отраженный лучъ оказывается поляризованнымъ эллиптически съ большой осью эллипса, повернутой относительно плоскости первоначальной поляризаціи. Это т. н. «*явленіе Керра*», подмѣченное до сихъ поръ кромѣ желѣза еще у стали, никкеля и кобальта, т. е. у наиболѣе сильно магнитныхъ металловъ.

Еще 10 лѣтъ позже Кундту (A. Kundt) удалось получить эти металлы въ слояхъ, тонкихъ до прозрачности. Эти слои, осажденные электролитически на платинированномъ стеклѣ, были не толще одной или двухъ десятитысячныхъ долей миллиметра и обнаружили рѣзко замѣтное «*явленіе Фарадея*»: плоскость поляризаціи краснаго свѣта при проходѣ черезъ такой желѣзный слой, помѣщенный въ магнитное поле въ 17,000 *C. G. S.*, поворачивалась на 3°. Такъ какъ вращеніе пропорціонально толщинѣ проходимаго лучемъ свѣта слоя, то сантиметръ желѣза, если бы онъ былъ прозраченъ, далъ бы поворотъ плоскости поляризаціи на 209,000°, тогда какъ, напр., киноварь даетъ естественное вращеніе плоскости поляризаціи свѣта всего 35,000° на сантиметръ, а кварцъ въ 15 разъ менѣе; сѣрнистый углеродъ далъ бы въ этомъ полѣ всегс около 10° вращенія. По предложенію дю-Буа (du-Bois) послѣднее явленіе называютъ «*явленіемъ Кундта*».

Опыты самаго Кундта, дю-Буа и др. обнаружили, что магнитное вращеніе плоскости поляризаціи пропорціонально намагниченію,

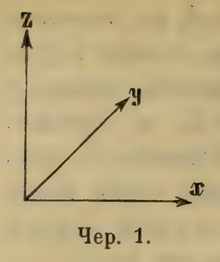
т. е. магнитному моменту единицы объема $\mathfrak{J}$; этой же величинѣ пропорціональна амплитуда «магнитнаго» луча въ явленіи Керра. Отсюда ясно, что, если у прозрачныхъ тѣлъ вращеніе оказалось пропорціональнымъ внѣшнему магнитному полю $\mathfrak{H}$, то причина этого лишь въ томъ, что у прозрачныхъ слабо магнитныхъ тѣлъ $\mathfrak{J}=\varkappa\mathfrak{H}$, гдѣ $\varkappa$—коэффиціентъ намагниченія—является очень малой постоянной величиной, тогда какъ у *Fe*, *Ni*, *Co* съ одной стороны $\varkappa$ велико, съ другой сильно перемѣнно въ зависимости отъ $\mathfrak{H}$.

Явленія Фарадея, Керра и Кундта образуютъ группу т. н. *магнитнооптическихъ* явленій: при намагниченіи всякая среда претерпѣваетъ нѣкоторыя измѣненія своихъ физическихъ свойствъ; это и сказывается какъ на лучѣ отраженномъ, такъ и на лучѣ преломленномъ внутрь намагниченной среды.

2. Какъ бы мы не смотрѣли на тотъ процессъ, который совершается въ тѣлѣ при намагниченіи, несомнѣнно одно: въ результатѣ этого процесса оптически изотропное сначала тѣло пріобрѣтаетъ новыя свойства, перестаетъ быть изотропнымъ. Свойства тѣла по направленію магнитнаго поля и нормально къ нему становятся разными (электропроводность, теплопроводность); явленіе же магнитнаго вращенія плоскости поляризаціи свѣта [и явленіе Голля (Hall)], указываетъ еще на особыя «вращательныя» свойства, пріобрѣтаемыя тѣломъ. Такимъ образомъ физическія постоянныя тѣла становятся при намагниченіи зависимыми отъ направленія. Но въ электромагнитной теоріи свѣта фигурируютъ у изотропныхъ тѣлъ только двѣ физическихъ постоянныхъ: діэлектрическая — D и удѣльное сопротивленіе k, причемъ для чистаго эѳира $D=1$ и $k=\infty$. Значитъ, появленіе D, k связано съ ролью молекулъ тѣла и, представляя себѣ эту роль въ томъ или другомъ видѣ, мы получимъ возможность «объяснить» происхожденіе коэффиціентовъ D и k. Это — задача теоріи свѣторазсѣянія. Но, представляя себѣ, что мы имѣемъ всегда дѣло лишь съ монохроматическимъ лучемъ, мы имѣемъ право отвлечься отъ теоріи дисперсіи и разсматривать D, k просто какъ нѣкоторыя функціи періода свѣтоваго колебанія T. Такъ мы и будемъ поступать.

Тогда, если u, v, w плотности электрическаго тока, P, Q, R слагающія электрической силы по осямъ координатъ, выбраннымъ согласно чер. 1, то для чистаго эѳира имѣемъ, по закону Максвелля (Maxwell),

$$u=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial P}{\partial t}, \quad v=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial Q}{\partial t}, \quad w=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial R}{\partial t},$$



Чер. 1.

а для любой изотропной среды по закону Максвелля — Ома (Ohm)

$$u = \frac{D}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{P}{k}$$
$$v = \frac{D}{4\pi} \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{Q}{k}$$
$$w = \frac{D}{4\pi} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{R}{k}.$$

Другія уравненія электромагнитнаго поля, выписанныя ниже, никакихъ физическихъ постоянныхъ среды не содержатъ вовсе [1]).

Очевидно, вліяніе намагниченія, какъ и другихъ обстоятельствъ, должно сказаться именно на этихъ соотношеніяхъ, ихъ измѣнить. И дѣйствительно, если, напр., среда есть кристаллъ съ тремя осями симметріи (x, y, z), то, согласно опыту, мы должны взять

$$u = \frac{D_x}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{P}{k_x}$$
$$v = \frac{D_y}{4\pi} \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{Q}{k_y}$$
$$w = \frac{D_z}{4\pi} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{R}{k_z}.$$

Если далѣе, какъ это имѣетъ мѣсто при намагниченіи, направленіе постояннаго магнитнаго поля есть ось симметріи (ось z), то мы должны бы были взять, какъ для случая однооснаго кристалла,

$$u = \frac{D_x}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{P}{k_x}$$
$$v = \frac{D_x}{4\pi} \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{Q}{k_x}$$
$$w = \frac{D_z}{4\pi} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{R}{k_z},$$

но для описанія интересующихъ насъ магнитнооптическихъ явленій этого обобщенія недостаточно. Въ этихъ выраженіяхъ есть лишь запись факта измѣненія сопротивленія тѣлъ при намагниченіи и допускается возможность аналогичнаго явленія по отношенію къ діэлектрической поляризаціи, но «вращательныхъ» свойствъ тѣла пока еще не введено. Руководясь извѣстными соображеніями Максвелля относительно общаго типа возможной эолотропіи тѣлъ, мы беремъ для случая *намагниченнаго* тѣла

[1]) Въ нихъ входитъ, правда, магнитная постоянная $\mu = 1 + 4\pi\kappa$, но согласно опыту въ явленіяхъ свѣта всегда и вездѣ $\mu = 1$.

$$4\pi u = D_x \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{4\pi P}{k_x} + \left(\sigma Q + \frac{4\pi}{\rho}\,\frac{\partial Q}{\partial t}\right)$$
$$4\pi v = D_x \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{4\pi Q}{k_x} - \left(\sigma P + \frac{4\pi}{\rho}\,\frac{\partial P}{\partial t}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$4\pi w = D_z \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{4\pi R}{k_z},$$

гдѣ всѣ величины измѣрены электростатически. Если далѣе L, M, N будутъ магнитныя силы по осямъ, измѣренныя электромагнитно, а V_0 скорость свѣта въ эѳирѣ, то уравненія Максвелля-Гертца (Hertz) будутъ

$$4\pi u = V_0 \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}\right)$$
$$4\pi v = V_0 \left(\frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}\right) \qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad . \quad . \quad (2)$$
$$4\pi w = V_0 \left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}\right)$$
$$\frac{\partial L}{\partial t} = V_0 \left(\frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial y}\right)$$
$$\frac{\partial M}{\partial t} = V_0 \left(\frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial z}\right) \qquad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = 0. \quad . \quad . \quad (3)$$
$$\frac{\partial N}{\partial t} = V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x}\right).$$

Въ уравненіяхъ (1)—нѣсколько странной формы— σ, ρ суть двѣ магнитнооптическія постоянныя среды, являющіяся вслѣдствіе намагниченія и согласно опыту пропорціональныя $\mathfrak{J}$; D_x, D_z, k_x, k_z суть измѣненныя намагниченіемъ D, k. Коэффиціентъ ρ написанъ аналогично коэффиціенту k, чтобы показать, что онъ обусловленъ отчасти тою же причиною, какъ и k, и что когда исчезаетъ эта причина, то одновременно обращаются въ ∞ и k, и ρ. Какъ уже сказано, всѣ коэффиціенты суть функціи періода свѣтовой волны T.

Исключая L, M, N изъ ур. (2) и (3), получаемъ легко

$$4\pi \frac{\partial u}{\partial t} = V_0^2 \left\{\Delta P - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}\right)\right\}$$
$$4\pi \frac{\partial v}{\partial t} = V_0^2 \left\{\Delta Q - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}\right)\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$
$$4\pi \frac{\partial w}{\partial t} = V_0^2 \left\{\Delta R - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}\right)\right\}$$
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

На границѣ разнородныхъ средъ непрерывны: L, M, N; слагающая по касательной къ границѣ отъ P, Q, R и нормальная къ границѣ плотность тока u, v, w.

3. Свѣтовыя уравненія линейны какъ относительно координатъ,

такъ и времени t, и содержатъ въ себѣ дѣйствительные коэффиціенты, напр., скорость свѣта, коэффиціентъ поглощенія и т. п. Для установившагося свѣтового движенія — а мы лишь такое и будемъ разсматривать—время входитъ въ выраженія свѣтовыхъ векторовъ лишь въ видѣ слагаемаго $\frac{2\pi t}{T}$ подъ знакомъ тригонометрической функціи. Благодаря этому, всякую изъ величинъ P, Q, R, u, v, w, L, M, N можно представить въ видѣ

$$F(x,y,z)\mathrm{Sin}\left\{\varphi(x,y,z) - \frac{2\pi t}{T}\right\}$$

или

$$F(x,y,z)\mathrm{Cos}\left\{\varphi(x,y,z) - \frac{2\pi t}{T}\right\}$$

и, такъ какъ каждое изъ этихъ выраженій есть интегралъ нашихъ уравненій, то таковымъ будетъ также

$$\Phi(x,y,z)e^{-\frac{2\pi i t}{T}}, i = \sqrt{-1}.$$

Мы получаемъ поэтому возможность всюду оперировать съ выраженіями этого вида и только въ окончательныхъ выраженіяхъ перейти отъ комплексныхъ величинъ къ дѣйствительнымъ. Этимъ значительно упрощается всюду счетъ, но зато въ уравненіяхъ появляются комплексные коэффиціенты. Такъ, на мѣсто скорости свѣта войдетъ, напр., «комплексная скорость»: это есть символъ того, что свѣтъ поглощается; такъ получается комплексная амплитуда прямолинейно поляризованнаго луча: это опредѣляетъ сразу и амплитуду и фазу; получается комплексное магнитнооптическое постоянное — это значитъ, что ихъ не одно, а два и т. д.

Пользуясь этими соображеніями и полагая для краткости

$$\frac{2\pi}{T} = q,$$

имѣемъ, напр.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -iqP, \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -q^2 P \text{ и т. п.,}$$

и потому переписываемъ ур. (1) въ видѣ:

$$\begin{aligned} 4\pi u &= \left(D_x + i\,\frac{4\pi}{k_x q}\right)\frac{\partial P}{\partial t} + \left(\sigma - \frac{i4\pi q}{\rho}\right) Q \\ 4\pi v &= \left(D_x + i\,\frac{4\pi}{k_x q}\right)\frac{\partial Q}{\partial t} - \left(\sigma - \frac{i4\pi q}{\rho}\right) P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5) \\ 4\pi w &= \left(D_z + i\,\frac{4\pi}{k_z q}\right)\frac{\partial R}{\partial t}, \end{aligned}$$

а вводя упрощенныя обозначенія

$$D_x + i\,\frac{4\pi}{k_x q} = n_x^2$$
$$D_z + i\,\frac{4\pi}{k_z q} = n_z^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$
$$\sigma - i\,\frac{4\pi q}{\rho} = \nu,$$

будемъ имѣть

$$4\pi u = n_x^2\,\frac{\partial P}{\partial t} + \nu\, Q$$
$$4\pi v = n_x^2\,\frac{\partial Q}{\partial t} - \nu\, P \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$
$$4\pi w = n_z^2\,\frac{\partial R}{\partial t};$$

наконецъ, подстановка этихъ уравненій въ ур. (4) даетъ

$$n_x^2\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \nu\,\frac{\partial Q}{\partial t} = V_0^2\left\{\Delta P - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}\right)\right\}$$
$$n_x^2\,\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} - \nu\,\frac{\partial P}{\partial t} = V_0^2\left\{\Delta Q - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}\right)\right\} \quad . \; . \quad (8)$$
$$n_z^2\,\frac{\partial^2 R}{\partial t^2} = V_0^2\left\{\Delta R - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}\right)\right\}.$$

При этомъ мы сейчасъ же замѣчаемъ, что въ разбираемомъ случаѣ не имѣетъ мѣста обычное для изотропныхъ тѣлъ условіе $\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0$ и это даже въ томъ случаѣ, если бы было $n_x^2 = n_z^2$. Такимъ образомъ, если P, Q, R мы будемъ считать свѣтовымъ векторомъ, то онъ не попереченъ. Ур. (8) содержитъ магнитнооптическіе члены — это члены съ ν. Они подобны введеннымъ въ свое время К. Нейманномъ (C. Neumann) для объясненія явленія Фарадея въ прозрачныхъ средахъ. Тогда ν дѣйствительно.

4. Если бы мы желали имѣть волны строго поперечныя, мы должны бы были за свѣтовой векторъ принять L, M, N или u, v, w. Въ послѣднемъ случаѣ мы можемъ поступить такъ: пользуясь указаннымъ выше свойствомъ производныхъ по времени, переписываемъ ур. (6) въ видѣ

$$\frac{1}{4\pi}\;\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{n_x^2 q^2}{n_x^4 q^2 - \nu^2}\,u + \frac{\nu}{n_x^4 q^2 - \nu^2}\;\frac{\partial v}{\partial t}$$
$$\frac{1}{4\pi}\;\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{n_x^2 q^2}{n_x^4 q^2 - \nu^2}\,v - \frac{\nu}{n_x^4 q^2 - \nu^2}\;\frac{\partial u}{\partial t} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$
$$\frac{1}{4\pi}\;\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{1}{n_z^2}\,w$$

и, полагая для краткости

$$\frac{n_x^2 q^2}{n_x^4 q^2 - \nu^2} = \frac{1}{n_x'^2}, \quad \frac{V_0^2 \nu}{n_x^4 q^2 - \nu^2} = -\mu'_3$$
$$V_x^2 = \frac{V_0^2}{n_x'^2}, \quad V_z^2 = \frac{V_0^2}{n_z^2}, \quad -\mu_3 = \frac{4\pi\nu}{n_x^4 q^2 - \nu^2}, \quad \ldots \quad (10)$$

подставляемъ (9) въ ур. (8). Тогда послѣ простыхъ преобразованій получаемъ

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= V_x^2 \Delta u + (V_x^2 - V_z^2) \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial x} + \mu'_3 \frac{\partial^2}{\partial t \partial z} \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\
\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= V_x^2 \Delta v + (V_x^2 - V_z^2) \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial y} + \mu'_3 \frac{\partial^2}{\partial t \partial z} \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad \ldots \quad (11) \\
\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= V_z^2 \Delta w + (V_x^2 - V_z^2) \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + \mu'_3 \frac{\partial^2}{\partial t \partial z} \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \right)
\end{aligned}$$

и это почти какъ разъ тѣ самыя уравненія, какія были нами предложены въ 1892 г. [1]) для объясненія магнитнооптическихъ явленій у *Fe*, *Ni*, *Co*; μ_3' есть комплексное магнитнооптическое постоянное, V_x, V_z комплексныя, вообще говоря, скорости свѣта. Это различіе V_x и V_z указываетъ на магнитное двойное преломленіе,— предположеніе, высказанное нами еще въ 1888 г.

И исходныя уравненія нашей теоріи 1892 г. заключаютъ въ себѣ это явленіе; но, за неимѣніемъ какихъ либо опытныхъ указаній въ пользу существованія такого двойного преломленія при намагниченіи, мы тогда упростили счетъ, взявши $V_x = V_z$. Въ этомъ единственное различіе нашихъ ур. (11) отъ прежнихъ. Возникаетъ вопросъ, не слѣдуетъ-ли и теперь въ ур. (11) для простоты взять $V_x = V_z$? Отвѣтъ долженъ быть отрицательнымъ. Дѣло въ томъ, что, какъ видно изъ ур. (10), V_x будетъ отлично отъ V_z даже въ томъ случаѣ, если $n_x^2 = n_z^2$ — и это именно благодаря члену съ ν; это обстоятельство впрочемъ не важно, такъ какъ ν, вообще говоря, мало сравнительно съ другими величинами. Гораздо болѣе значенія имѣютъ соображенія иного характера. Опыты Сиссинга (Sissingh), Каза (Kaz) и Зеемана [2]) (Zeeman) въ лабораторіи Камерлингъ-Оннеса (Kamerlingh-Onnes) въ Лейденѣ обнаружили, что ур. (11) съ упрощеніемъ $V_x = V_z$ объясняютъ всѣ магнитно-оптическія явленія чрезвычайно хорошо, до очень большихъ подробностей. Тѣмъ не менѣе нѣкоторыя разницы между теоріей и эксперимен-

---

[1]) *D. A. Goldhammer*, Wied. Ann. 46 p. 77, 1892 (Gl. 6, 9, 10, 19). *Д. А. Гольдгаммеръ*, Электром. теорія свѣта: явленіе Керра и т. д. Изв. Физ. Мат. Об-ва при Казанскомъ Унив. II p. 222, 1893. (Ур. 10 и 20).

[2]) Первые два ученыхъ работали до опубликованія теоріи; послѣдній и до, и послѣ публикаціи, отчасти спеціально для провѣрки теоріи.

тальными данными все же существуютъ. Недавніе опыты Микели (Micheli) подъ руководствомъ Друде (Drude) въ Лейпцигѣ (1900) обнаружили, что *часть* этихъ разницъ можетъ зависѣть отъ болѣе слабаго намагниченія поверхностнаго отражающаго слоя; происхожденіе же другой части оставалось непонятнымъ. Микели пользовался результатами теоріи Друде, которая лишь формально разнится отъ нашей; окончательные результаты обѣихъ теорій тожественны, какъ призналъ самъ Друде послѣ нѣкоторой полемики съ нами [1]). Болѣе общія ур. (11) указываютъ на крайне вѣроятную причину происхожденія упомянутыхъ разницъ теоріи и опыта: нельзя брать $V_x = V_z$; опытъ какъ будто показываетъ такимъ образомъ наличность двойного преломленія у *Fe*, *Ni*, *Co* при нанамагниченіи, правда, чрезвычайно слабаго. Оно является, такъ сказать, величиной второго порядка малости сравнительно съ тѣми малыми величинами, которыя наблюдаются въ явленіи Керра.

5. Характернымъ обстоятельствомъ является далѣе необходимость комплексной величины для μ_3', т. е. и для ν; если ν дѣйствительно или чисто мнимо, то въ явленіи Керра фаза «магнитнаго» луча выходитъ не согласной съ опытомъ. Первоначальная теорія Друде именно и имѣла дѣло съ однимъ магнитно-оптическимъ постояннымъ.

Не входя въ детали разбираемыхъ явленій, замѣтимъ лишь, что теорія очень просто объясняетъ отсутствіе явленія Керра у всѣхъ тѣлъ, кромѣ *Fe*, *Ni*, *Co*. Именно амплитуда «магнитнаго» луча, согласно теоріи, оказывается приблизительно пропорціональной величинѣ $\varphi_0\lambda$, гдѣ λ есть длина свѣтовой волны, а φ_0 вращеніе плоскости поляризаціи свѣта на пути въ одинъ сантиметръ внутри намагниченной среды. Теперь ясно, что когда отношеніе значеній φ_0 для двухъ тѣлъ при прочихъ равныхъ условіяхъ очень велико или очень мало, то таково же будетъ отношеніе и амплитудъ въ явленіи Керра. Поэтому, если у *Fe* φ_0 доходитъ до 200,000°, а въ другихъ тѣлахъ оно едва десятокъ градусовъ, то въ этихъ послѣднихъ и явленіе Керра будетъ слабѣе въ 20,000 разъ. А такъ какъ даже и у сильно магнитныхъ тѣлъ явленіе Керра очень слабо, то очевидно нѣтъ надежды наблюдать его у другихъ тѣлъ.

Такимъ образомъ мы можемъ сказать, что въ ур. (1) въ связи съ обычными уравненіями электромагнитнаго поля заключается совершенно точное и съ опытомъ согласное описаніе всѣхъ вышеуказанныхъ магнитнооптическихъ явленій—для монохроматическаго

---

[1]) *P. Drude*, Lehrbuch der Optik, p. 415, Leipzig, 1900.

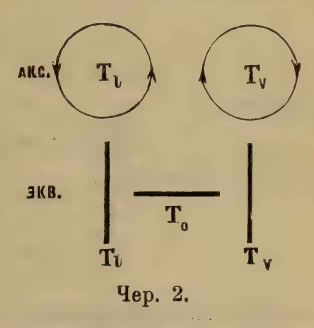
свѣта любой длины волны и для всякаго тѣла. Теорія исключаетъ изъ разсмотрѣнія лишь случаи избирательнаго поглощенія, какъ тѣсно связанные съ явленіями дисперсіи.

6. Въ то самое время, когда установилось вполнѣ строгое математическое описаніе магнитнооптическихъ явленій, группа этихъ послѣднихъ обогатилась еще цѣлымъ рядомъ новыхъ фактовъ.

Именно въ той же лабораторіи Камерлингъ-Оннеса въ Лейденѣ, откуда вышло наиболѣе опытныхъ изслѣдованій по разбираемому вопросу, въ этой же лабораторіи Зееманъ сдѣлалъ въ 1896 г. замѣчательное открытіе, котораго 34 года раньше тщетно добивался Фарадей. Помѣщая натріево пламя между полюсами сильнаго электромагнита и наблюдая спектръ этого пламени при помощи очень хорошей рѣшетки Роланда (Rowland) съ очень большой дисперсіей, Зееманъ нашелъ, что спектръ при намагниченіи пламени измѣняется. Лучи, идущіе параллельно силовымъ линіямъ поля, имѣвшіе до намагниченія естественный характеръ и періодъ T_0, послѣ намагниченія разбиваются на два пучка разныхъ періодовъ T_r и T_1, такъ что напр. $T_r > T_0 > T_1$, при чемъ оба пучка оказываются *поляризованными по кругу*, но съ противоположно направленными вращеніями. Эти измѣненія періода оказались приблизительно пропорціональными силѣ поля ($\mathfrak{H}$), а направленія вращеній связанными съ направленіемъ поля, такъ что перемагниченіе переводитъ правое вращеніе въ лѣвое и обратно. Это явленіе получило названіе *аксіальнаго явленія Зеемана*. Но ранѣе этихъ наблюденій Зееманъ получилъ иное явленіе, наблюдая то же пламя такъ, что его лучи шли къ наблюдателю перпендикулярно силовымъ линіямъ магнитнаго поля. Здѣсь при намагниченіи желтыя линіи спектра *Na* расширялись. Подробное изслѣдованіе обнаружило, что въ этомъ случаѣ лучи періода T_0, до намагниченія естественные, послѣ намагниченія разбиваются на три пучка: *средній—поляризованъ перпендикулярно* силовымъ линіямъ поля и сохраняетъ первоначальный періодъ; два крайнихъ пучка имѣютъ *одинаковую поляризацію параллельно силовымъ линіямъ*, а періоды разные—T_r и T_1. Если поле недостаточно сильно или дисперсія недостаточно велика, линіи не раздѣляются вполнѣ, а, налагаясь одна на другую, производятъ впечатлѣніе простого расширенія, при чемъ лишь края этихъ расширенныхъ при намагниченіи линій обнаруживаютъ характерныя поляризаціи—круговыя въ аксіальномъ явленіи, и — прямолинейную при наблюденіи нормально линіямъ силъ. Явленіе, наблюдаемое надъ лучами, идущими перпендикулярно полю, получило имя *экваторіальнаго явленія Зеемана*.

И самъ Зееманъ, и другіе, напр. Кёнигъ (Koenig), Риги (Righi) показали, что явленіе столь же рѣзко можно наблюдать и иначе, именно изслѣдуя спектръ поглощенія пламени *Na*. Тогда, какъ и слѣдуетъ по извѣстному закону Кирхгоффа (Kirchhoff), соотвѣтственныя измѣненія претерпѣваютъ линіи поглощенія: при этомъ способѣ можно пользоваться не свѣтящимися парами *Na*, а также и другими поглощающими свѣтъ избирательно газами (напр. NO_2).

Для прямого наблюденія надъ лучеиспусканіемъ можно пользоваться различными газами, свѣтящимися при помощи электрической искры въ свободной атмосферѣ (металлическіе электроды) или же въ Гейсслеровскихъ (Geissler) трубкахъ. При всѣхъ изслѣдованіяхъ оказалось, что существенное условіе опыта это—линейный спектръ съ достаточно *тонкими* линіями: поэтому, напр., явленіе не наблюдается въ спектрѣ поглощенія іода или въ спектрѣ эрбія. Чер. 2 схематически изображаетъ направленіе свѣтовыхъ колебаній въ лучахъ въ явленіи Зеемана; какъ обычно, направленіе прямолинейнаго колебанія нормально къ направленію поляризаціи. Направленіе силовыхъ линій предполагается горизонтальнымъ, нормально къ плоскости чертежа. Далеко не всегда явленія представляются въ такомъ простомъ видѣ, какъ сейчасъ изложено. Но мы вернемся къ этому обстоятельству ниже.



Чер. 2.

7. Спросимъ себя теперь, какъ объяснить эту новую группу явленій. Прежде всего очевидно, что если мы сосредоточиваемъ наше вниманіе исключительно на явленіяхъ лучеиспусканія, то теорія явленій Зеемана возможна лишь послѣ того, какъ будетъ создана полная теорія самого лучеиспусканія. Иначе обстоитъ дѣло, если мы подойдемъ къ явленіямъ съ другой стороны, перенося, такъ сказать, центръ тяжести на явленія поглощенія. Тогда съ одной стороны переходъ отъ этихъ явленій къ явленіямъ лучеиспусканія можетъ быть сдѣланъ непосредственно при помощи закона Кирхгоффа, съ другой стороны объясненіе (формальное) явленій поглощенія (избирательнаго) мы можемъ заимствовать изъ любой теоріи дисперсіи свѣта. Нельзя-ли, комбинируя общія положенія *всякой* теоріи дисперсіи съ нашими уравненіями распространенія свѣта въ намагниченной средѣ, получить хотя общія указанія на объясненіе и явленій Зеемана? Посмотримъ.

Пусть на намагниченную среду падаетъ плоская свѣтовая волна

и свѣтъ распространяется въ средѣ по направленію магнитныхъ силовыхъ линій (ось z). Тогда, какъ извѣстно, всѣ величины зависятъ лишь отъ z и t и, если P, Q, R мы отожествимъ со свѣтовымъ векторомъ, то уравненія распространенія свѣта въ намагниченной средѣ по ур. (8) суть

$$n_x^2 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \nu \frac{\partial Q}{\partial t} = V_0^2 \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}$$
$$n_x^2 \frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} - \nu \frac{\partial P}{\partial t} = V_0^2 \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$
$$R = 0.$$

Эти уравненія показываютъ, что, какова бы ни была поляризація падающей волны, въ средѣ могутъ идти лишь волны съ круговой поляризаціей. «Комплексная» скорость этихъ волнъ W опредѣлится такъ: для плоскихъ волнъ интегралъ ур. (12) будетъ

$$P = A\, e^{\left(\frac{z}{W} - t\right) iq}, \quad Q = B\, e^{\left(\frac{z}{W} - t\right) iq};$$

тогда

$$\frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = - P \frac{q^2}{W^2}, \qquad \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} = - Q \frac{q^2}{W^2}$$
$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = - Pq^2, \qquad \frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} = - Qq^2$$
$$\frac{\partial P}{\partial t} = - iqP, \qquad \frac{\partial Q}{\partial t} = - iqQ$$

и ур. (12) принимаютъ видъ

$$\left(\frac{V_0^2}{W^2} - n_x^2\right) P = + i \frac{\nu}{q} Q$$
$$\left(\frac{V_0^2}{W^2} - n_x^2\right) Q = - i \frac{\nu}{q} P,$$

откуда, исключая P и Q, получаемъ

$$\frac{V_0^2}{W^2} = n_x^2 \pm \frac{\nu}{q},$$

тогда какъ до намагниченія было

$$\frac{V_0^2}{W^2} = n^2 = D + i \frac{2T}{k};$$

исключая же W, имѣемъ

$$P^2 = - Q^2, \; A^2 = - B^2$$

т. е.

$$A = \pm iB.$$

Отсюда заключаемъ, что въ средѣ будетъ двѣ круговыхъ волны,

правая и лѣвая, каждая со своей комплексной скоростью; правая со скоростью опредѣляемой условіемъ

$$\frac{V_0^2}{W_r^2} = n_x^2 + \frac{\nu}{q}, \quad \dots\dots \quad (13)$$

лѣвая со скоростью

$$\frac{V_0^2}{W_l^2} = n_x^2 - \frac{\nu}{q}. \quad \dots\dots \quad (14)$$

Благодаря комплексности W_r и W_l, каждая изъ волнъ будетъ поглощаться и притомъ неодинаково.

8. Если мы назовемъ N, K коеффиціенты преломленія и поглощенія до намагниченія, то, какъ извѣстно,

$$N^2 - K^2 = D\,,\ 2NK = \frac{4\pi}{kq}\,;$$

амплитуда плоской волны, идущей въ такой средѣ, содержитъ перемѣнный факторъ

$$e^{-\frac{Kqz}{V_0}},$$

и, если черезъ среду пропускается бѣлый свѣтъ и мы будемъ разсматривать K какъ функцію T (или q), то maximum поглощенія (избирательнаго) будетъ для T_0, являющихся дѣйствительными корнями уравненія

$$\frac{\partial Kq}{\partial T} = 0,\ Kq = \max.$$

Вслѣдствіе намагниченія первоначальная волна превращается въ двѣ круговыхъ со скоростями W_r, W_l вмѣсто W. А подставляя въ (13) и (14) выраженія (6), имѣемъ

$$\left.\begin{aligned} \frac{V_0^2}{W_r^2} &= D_x + \frac{\sigma}{q} + i\left(\frac{4\pi}{k_x q} - \frac{4\pi}{\rho}\right) \\ \frac{V_0^2}{W_l^2} &= D_x - \frac{\sigma}{q} + i\left(\frac{4\pi}{k_x q} + \frac{4\pi}{\rho}\right), \end{aligned}\right\} \quad \dots\dots \quad (15)$$

откуда заключаемъ, что вслѣдствіе намагниченія N, K перейдутъ соотвѣтственно для правой круговой волны въ N_r, K_r, для лѣвой въ N_l, K_l, такъ что будетъ

$$\left.\begin{aligned} N_r^2 - K_r^2 &= D_x + \frac{\sigma}{q} \\ 2N_r K_r &= \frac{4\pi}{q}\left(\frac{1}{k_x} - \frac{q}{\rho}\right) \\ N_l^2 - K_l^2 &= D_x - \frac{\sigma}{q} \\ 2N_l K_l &= \frac{4\pi}{q}\left(\frac{1}{k_x} + \frac{q}{\rho}\right). \end{aligned}\right\} \quad \dots\dots \quad (16)$$

Поглощеніе этихъ волнъ въ средѣ будетъ опредѣляться соотвѣтственно факторами

$$e^{-\frac{K_r qz}{V_0}} \text{ и } e^{-\frac{K_1 qz}{V_0}},$$

а значитъ maximum поглощенія у первой волны будетъ не при періодѣ T_0', а при T_r, опредѣляемомъ условіемъ

$$\frac{\partial K_r q}{\partial T} = 0, \ K_r q = \max.,$$

а для второй аналогично при T_1, опредѣляемомъ условіемъ

$$\frac{\partial K_1 q}{\partial T} = 0, \ K_1 q = \max.$$

Мы видимъ такимъ образомъ, что среда, поглощавшая до намагниченія волны неполяризованнаго свѣта періода T_0, послѣ намагниченія получаетъ свойство поглощать волны другихъ періодовъ, и притомъ волны круговыя. Въ спектрѣ поглощенія всякая черная линія поглощенія послѣ намагниченія раздѣлится на двѣ линіи (періодовъ T_r и T_1), но менѣе черныхъ, такъ какъ изъ естественнаго падающаго свѣта линія T_r поглотитъ лишь половину свѣта (круговой лучъ правый), пропуская круговой лучъ лѣвый; аналогично для линіи T_1. Мы имѣемъ очевидно простое объясненіе аксіальнаго явленія Зеемана, независимо отъ какой либо спеціальной теоріи дисперсіи. Чѣмъ шире полоса поглощенія, тѣмъ конечно труднѣе замѣтить явленіе, такъ какъ оно сведется къ простому расширенію и безъ того широкой полосы поглощенія, а края послѣдней — обыкновенно размытыя — наблюдать трудно. Отсюда ясно, что явленіе лучше всего наблюдать на линейныхъ спектрахъ газовъ. Но у газовъ даже въ окрестностяхъ полосы поглощенія N крайне мало разнится отъ единицы, а K очень мало. Поэтому для газовъ можно взять просто

$$N_r^2 = D_x + \frac{\sigma}{q}, \ N_1^2 = D_x - \frac{\sigma}{q}$$

$$2K_r q = 4\pi\left(\frac{1}{k_x} - \frac{q}{\rho}\right), \ 2K_1 q = 4\pi\left(\frac{1}{k_x} + \frac{q}{\rho}\right) \quad . \quad . \quad (17)$$

$$N^2 = D$$

$$2Kq = \frac{4\pi}{k}.$$

Отсюда заключаемъ, что нѣтъ необходимости, чтобы T_1 и T_r располагались симметрично относительно T_0, хотя различіе знаковъ въ выраженіяхъ для K_r, K_1 и указываетъ на то, что вообще T_0 лежитъ между T_r и T_1.

9. Но пойдемъ далѣе. Двѣ круговыхъ волны—правая и лѣвая,—идущія съ разными скоростями и съ неодинаковымъ уменьшеніемъ амплитудъ, образуютъ въ средѣ эллиптическую волну, идущую съ поглощеніемъ; при этомъ во время движенія волны эксцентрицитетъ эллипса понемногу уменьшается и большая ось вращается. То и другое зависитъ отъ толщины проходимаго слоя, а эксцентрицитетъ будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ сильнѣе разница въ поглощеніи двухъ волнъ. Послѣ достаточнаго поглощенія изъ двухъ лучей можетъ остаться лишь одинъ круговой; обратно, при маломъ поглощеніи эллиптическая поляризація почти не отличается отъ прямолинейной. Тамъ, гдѣ поглощеніе настолько сильно, чтобы нельзя было говорить объ эллиптической поляризаціи, тамъ поворотъ большой оси эллипса на пути z дается, какъ извѣстно, формулой

$$\varphi = \frac{qz}{2V_0}(N_r - N_l) \quad \ldots \ldots \quad (18)$$

Формула годится для всѣхъ средъ. Приложимъ ее къ газамъ и притомъ въ *окрестностяхъ полосы (линіи) поглощенія.* Допустимъ кромѣ того, что линіи поглощенія у газа настолько удалены другъ отъ друга, что, разсматривая окрестности одной линіи, мы можемъ считать вліяніе остальныхъ полосъ на величину показателя преломленія неизмѣннымъ. Тогда, если T_0 есть періодъ поглощенія для разсматриваемой линіи, то согласно разнымъ теоріямъ дисперсіи — механическимъ и электромагнитнымъ — будетъ

$$N = A + f\left(\frac{T_0}{T}\right), \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

гдѣ A очень мало отлично отъ единицы, а $f\left(\frac{T_0}{T}\right)$ есть очень малая величина даже вблизи самой линіи поглощенія.

Такъ какъ вліяніе намагниченія сказывается, вообще говоря, на всѣхъ линіяхъ поглощенія, то въ магнитномъ полѣ N перейдетъ въ N_r и N_l, A въ A_r и A_l, T_0 въ T_r и T_l и видъ функціи f *измѣнится.* Но, ограничиваясь приближеніемъ, мы можемъ пренебречь вторымъ обстоятельствомъ, считая функцію f неизмѣнной, тѣмъ болѣе что, какъ увидимъ ниже, и въ спеціальныхъ теоріяхъ явленій Зеемана въ концѣ концовъ приходится дѣлать аналогичныя упрощенія. Итакъ, послѣ намагниченія газа мы имѣемъ вмѣсто (19)

$$\left.\begin{aligned} N_r &= A_r + f\left(\frac{T_r}{T}\right) \\ N_l &= A_l + f\left(\frac{T_l}{T}\right), \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (20)$$

гдѣ T_r и T_1 очень мало отличаются отъ T_0. Поэтому по теоремѣ Тейлора (Taylor) имѣемъ [1])

$$f\left(\frac{T_r}{T}\right) = f\left(\frac{T_0}{T}\right) + \frac{T_r - T_0}{T} \frac{\partial f}{\partial\left(\frac{T_0}{T}\right)} + \dots$$

$$f\left(\frac{T_1}{T}\right) = f\left(\frac{T_0}{T}\right) + \frac{T_1 - T_0}{T} \frac{\partial f}{\partial\left(\frac{T_0}{T}\right)} + \dots$$

или же отсюда

$$N_r - N_1 = A_r - A_1 + \frac{T_r - T_1}{T} \frac{\partial N}{\partial\left(\frac{T_0}{T}\right)} + \dots$$

и далѣе

$$N_r - N_1 = A_r - A_1 + (T_1 - T_r) \frac{T}{T_0} \frac{\partial N}{\partial T} + \dots$$

Но давно извѣстно, что при отсутствіи поглощенія явленіе Фарадея въ газахъ чрезвычайно слабо. Отсюда заключаемъ, что въ окрестности линіи поглощенія (T_0) мы должны взять $A_r - A_1 = 0$; тогда

$$N_r - N_1 = (T_1 - T_r) \frac{T}{T_0} \frac{\partial N}{\partial T}$$

и потому

$$\varphi = \frac{qz}{2V_0}(T_1 - T_r) \frac{T}{T_0} \frac{\partial N}{\partial T}$$

или же наконецъ

$$\varphi = \frac{\pi z}{T_0 V_0}(T_1 - T_r) \frac{\partial N}{\partial T} \quad \dots\dots \quad (21)$$

Это уравненіе показываетъ любопытную связь между явленіемъ Фарадея и производной $\frac{\partial N}{\partial T}$. На подобную связь указывалъ уже Г. Беккерель въ 1896 г., но съ точки зрѣнія особой теоріи вращенія плоскости поляризаціи свѣта. Мы видимъ, что эта связь не зависитъ ни отъ какой теоріи магнитнооптическихъ явленій; вліяніе теоріи можетъ сказаться лишь въ видѣ зависимости $T_1 - T_r$ отъ силы магнитнаго поля и періода T_0. Кромѣ того у твердыхъ и жидкихъ тѣлъ нельзя пренебрегать величиной $A_r - A_1$.

Самое же важное здѣсь то, что у газовъ, благодаря линейности полосы абсорбціи, вблизи нея $\frac{\partial N}{\partial T}$ можетъ достигать и достигаетъ

---

[1]) Аналогично поступаютъ *Macaluso & Corbino*, Rend. d. R. Acc. dei Lincei, Ser. 5a, VIII p. 118, 1899.

очень большихъ величинъ, что влечетъ за собой очень большое явленіе Фарадея.

И дѣйствительно, Макалюзо и Корбино (Macaluso & Corbino) первые наблюдали вращеніе плоскости поляризаціи свѣта въ пламени *Na*, постоянно возраставшее по мѣрѣ приближенія къ линіи абсорбціи и достигавшее вблизи линіи колоссальной величины въ 270° (при полѣ въ 4000 *C. G. S.*), колоссальной для газа, потому что слой паровъ *Na* едва достигалъ толщины немногихъ миллиметровъ. Явленіе наблюдалось при слабой дисперсіи, такъ что полоса поглощенія не представлялась раздвоенной. По обѣ стороны такой полосы φ имѣетъ одинаковый знакъ и вращеніе на равныхъ разстояніяхъ отъ полосы одинаково съ обѣихъ сторонъ.

10. Если мы воспользуемся вышеприведеннымъ соображеніемъ, что для окрестностей линіи поглощенія $A_r = A_l$ и что въ первомъ приближеніи вліяніе магнитнаго поля сказывается лишь въ замѣнѣ T_0 соотвѣтственно на T_r и T_l безъ измѣненія вида функціи f, мы можемъ дать легко геометрическую иллюстрацію явленія Фарадея въ газахъ вблизи линіи поглощенія. Пусть газъ имѣетъ линію поглощенія, напр., при длинѣ волны $\lambda_0 = 5890$ Å. *E.* (линія D_2). Тогда до намагниченія имѣемъ

$$N - A = f\left(\frac{T_0}{T}\right) = f\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)$$

и для этой функціи мы можемъ взять ея видъ изъ любой теоріи дисперсіи прозрачныхъ тѣлъ. Тогда будетъ

$$N^2 = A^2 + \frac{a}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

$$2K = A^2 \frac{\lambda_0}{\lambda} \frac{b}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2}$$

и при A^2 близкомъ къ единицѣ, членѣ съ a и величинѣ K очень малыхъ имѣемъ

$$N = A + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}, \quad K = \frac{1}{2} \frac{\lambda_0}{\lambda} \frac{\alpha b}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2}, \quad \alpha = \frac{a}{A}.$$

Разсматривая точки не далѣе 6 Å. *E.* справа и слѣва линіи поглощенія, имѣемъ далѣе $\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0}\right)$ при $\lambda < \lambda_0$ и $\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0}\right)$ при $\lambda > \lambda_0$, гдѣ $\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0}$ не превышаетъ $\frac{1}{900}$. Поэтому

$$N - A = \frac{1}{4} \frac{\alpha\lambda_0}{\Delta\lambda_0}.$$

$$K = \frac{1}{8} \frac{\alpha b \lambda_0^2}{\Delta\lambda_0^2}.$$

Чтобы фиксировать идеи, беремъ $a\lambda_0 = \frac{1}{200}$; $b\lambda_0 = \frac{1}{400}$. Эти числа именно таковы, чтобы позволить намъ пользоваться тѣми формулами для N^2 и $2K$, какія мы взяли. Тогда, пренебрегая измѣненіемъ амплитуды свѣтовой волны при преломленіи въ плоскопараллельномъ слоѣ газа толщиной въ 3 mm, будемъ имѣть яркость свѣта, прошедшаго слой, пропорціональной величинѣ $e^{-\frac{4\pi K z}{\lambda}}$. Отсюда вычисляемъ легко яркость прошедшаго газъ свѣта въ процентахъ падающаго для нѣкоторыхъ λ вблизи линіи абсорбціи; такъ имѣемъ

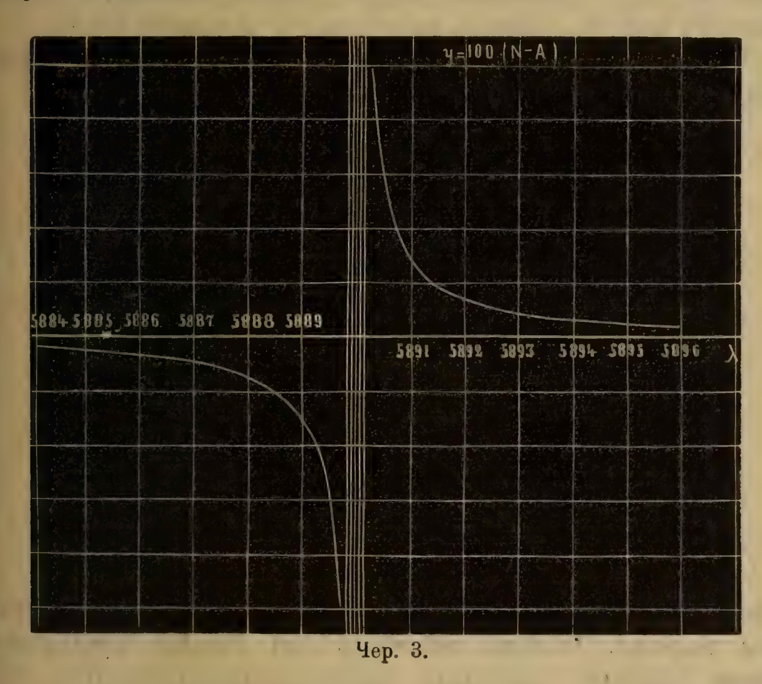
λ	Яркость.	λ	Яркость.
5889	89%	5890 1/4	15%
5889 1/4	81%	5890 1/2	62%
5889 1/2	62%	5890 3/4	81%
5889 3/4	15%	5891	89%
5890	—		

Отсюда видимъ, что хотя на протяженіи 0·5 Å.E. между длинами волны 5889 3/4 и 5890 1/4 яркость и мала, тѣмъ не менѣе ширина полосы поглощенія менѣе 0·5 Å.E., что и согласно съ данными, напр., Майкельсона (Michelson), который нашелъ ширину линіи D_1 въ спектрѣ *Na* въ 0·27 Å.E. Соотвѣтственно этому и мы на нашихъ чертежахъ примемъ ширину полосы поглощенія въ 0·3 Å.E., хотя практически не имѣетъ уже значенія опредѣлять N для тѣхъ лучей, которыхъ яркость менѣе 15%. Таблица даетъ вычисленныя изъ приведенныхъ выше чиселъ значенія 100 ($N—A$):

λ	100 ($N—A$)	λ	100 ($N—A$)
5884	—0·021	5890 1/4	+0·500
5885	—0·025	5890 1/2	+0·250
5886	—0·031	5890 3/4	+0·167
5887	—0·042	5891	+0·125
5888	—0·062	5891 1/4	+0·095
5888 1/4	—0·072	5891 1/2	+0·080
5888 1/2	—0·080	5891 3/4	+0·072
5888 3/4	—0·095	5892	+0·062
5889	—0·125	5893	+0·042
5889 1/4	—0·167	5894	+0·031
5889 1/2	—0·250	5895	+0·025
5889 3/4	—0·500	5896	+0·021.

Чер. 3 иллюстрируетъ теченіе 100 ($N—A$) въ окрестностяхъ полосы поглощенія. Масштабъ 1 Å.E = 1 cm.; для 100 ($N—A$) — 0·1 = 1 cm.

Если теперь мы представимъ себѣ, что полоса поглощенія вмѣстѣ съ кривой $N = F(\lambda)$ передвинута на нѣкоторое разстояніе влѣво, мы получимъ кривую для N_1 съ полосой поглощенія при $T = T_1$; передвигая кривую съ ея полосой поглощенія на нѣкоторое разстояніе вправо, мы получимъ кривую для N_r съ полосой поглощенія при $T = T_r$. Разности ординатъ этихъ двухъ кривыхъ дадутъ для всякой λ величины $N_r - N_1$, пропорціональныя углу вращенія φ, такъ какъ измѣняемостью T въ выраженіи для φ можно очевидно пренебречь, измѣняя λ, какъ у насъ, лишь въ предѣлахъ отъ $\lambda = 5884$ до $\lambda = 5896$.



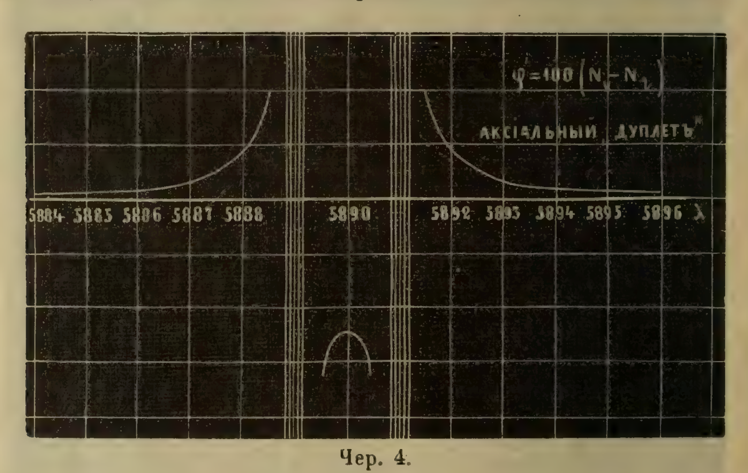
Чер. 3.

11. Чер. 4 даетъ кривую $\frac{\varphi V_0 T}{\pi z} = \varphi'$ *въ окрестностяхъ раздвоенной явленіемъ Зеемана линіи поглощенія.* Масштабъ тотъ же, какъ и на чер. 3. Предполагается, что T_0 лежитъ въ срединѣ между T_r и T_1, а для наглядности чертежа раздвоеніе линіи поглощенія взято очень большое $\lambda_r - \lambda_1 = 2\mathring{A}.E.$, что соотвѣтствуетъ магнитному полю около 70,000 $C. G. S.$

Какъ видно, слѣва отъ лѣвой линіи поглощенія и справа отъ правой линіи кривыя совершенно одинаковы; уголъ вращенія сильно растетъ по мѣрѣ приближенія къ мѣсту абсорбціи и все это совер-

шенносог ласно съ наблюденіями Макалюзо и Корбино. Но вмѣстѣ съ тѣмъ мы видимъ и еще нѣчто. Именно при переходѣ черезъ линію поглощенія φ *мѣняетъ свой знакъ* и притомъ становится гораздо больше по абсолютной величинѣ. Если только что упомянутымъ авторамъ удалось наблюдать φ почти до 300° у сравнительно очень тонкаго слоя пара *Na*, то между раздвоенными линіями («дуплетъ» Зеемана) φ дойдетъ можетъ быть градусовъ до 500. Не невозможно, что найдется вещество, для котораго эти углы будутъ и еще больше. Тогда въ окрестностяхъ полосы абсорбціи это вещество будетъ напоминать желѣзо, никкель, кобальтъ. У тѣхъ же веществъ можетъ оказаться наблюдаемымъ и явленіе Керра!

Что касается значеній φ внутри «дуплета», то явленіе наблюдалось впервые въ 1900 г. Корбино и считалось авторомъ за

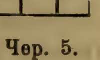


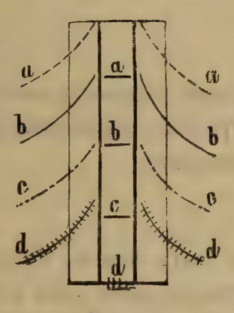
Чер. 4.

новое явленіе въ изслѣдуемой области, не объясняемое имѣвшимися теоріями. Корбино наблюдалъ при помощи компенсатора Бабине (Babinet) искривленіе интерференціонныхъ полосъ. Если линіи силъ горизонтальны и ребро клина компенсатора тоже горизонтально и перпендикулярно линіямъ силъ, то нетрудно сообразить, что искривленіе полосъ должно какъ разъ соотвѣтствовать нашимъ кривымъ линіямъ для φ. Тамъ, гдѣ у насъ кривыя прерываются, тамъ яркость одного изъ круговыхъ лучей ничтожна сравнительно съ яркостью другого, т. е. поляризація не прямолинейная и не эллиптическая, а круговая; тамъ должны прерываться и интерференціонныя полосы. У Корбино спектральное разложеніе не было настолько сильно, чтобъ дуплетъ выступалъ рѣзко; абсорбціонная линія при намагниченіи просто сильно расширялась, при-

чемъ средняя часть полосы становилась свѣтлѣе. Вотъ здѣсь-то и видны были особыя горизонтальныя интерференціонныя линіи. Очевидно, это какъ разъ части нашей *внутренней* кривой, между линіями поглощенія. Благодаря наличности многихъ полосъ, Корбино не могъ догадаться, какая внутренняя линія соотвѣтствуетъ какой внѣшней, и думалъ, что теченіе одной кривой таково, какъ схематически это показываетъ чер. 5; принимая же во вниманіе форму кривой чер. 4, мы должны заключить, что теченіе кривыхъ соотвѣтствуетъ чер. 6, гдѣ одинаковыми буквами и штрихами отмѣчены части одной и той же кривой. Это обстоятельство разъяснилъ въ 12-й кн. «Annalen der Physik» за 1901 г. Фойгтъ (Voigt), исходя изъ своей теоріи интересующихъ насъ явленій. Мы видимъ, что эти результаты, въ первомъ по крайней мѣрѣ приближеніи, будутъ справедливы для всякой теоріи.




Чер. 5.



Чер. 6.

12. Обратимся теперь къ явленіямъ экваторіальнымъ. Именно, пусть свѣтовая плоская волна идетъ по оси y. Такая волна для вектора P, Q, R уже не будетъ поперечной. Теперь все зависитъ лишь отъ y и t и потому уравненія (8) принимаютъ видъ

$$n_x^2 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \nu \frac{\partial Q}{\partial t} = V_0^2 \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}$$
$$n_x^2 \frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} - \nu \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (22)$$
$$n_z^2 \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} = V_0^2 \frac{\partial^2 R}{\partial y^2}.$$

Положимъ

$$P = A\, e^{\left(\frac{y}{W_x} - t\right) qi}$$
$$Q = B\, e^{\left(\frac{y}{W_x} - t\right) qi}$$
$$R = C\, e^{\left(\frac{y}{W_z} - t\right) qi};$$

тогда, припоминая свойства производныхъ, имѣемъ

$$\left(\frac{V_0^2}{W_x^2} - n_x^2\right) P = - i \frac{\nu}{q} Q$$
$$n_x^2 Q = \quad i \frac{\nu}{q} P$$
$$\frac{V_0^2}{W_z^2} R = \quad n_z^2 R.$$

Исключеніе P и Q даетъ

$$\frac{V_0^2}{W_x^2} = n_x^2 - \frac{\nu^2}{n_x^2 q^2}, \quad \ldots \ldots \ldots (23)$$

уравненіе для опредѣленія скорости колебаній, совершающихся по осямъ x и y. Эти два колебанія образуютъ вмѣстѣ эллиптическое колебаніе съ большой осью по оси y, а малой по оси x, при чемъ послѣдняя очень мала, такъ какъ обусловлена лишь присутствіемъ ν,

$$B = i \frac{\nu}{q n_x^2} A.$$

Скорость распространенія этого колебанія отлична отъ скорости распространенія прямолинейнаго колебанія, совершающагося по оси z, для котораго

$$\frac{V_0^2}{W_z^2} = n_z^2 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (24)$$

Стало быть всякая волна (плоская), падающая по оси y на плоскопараллельный слой вещества перпендикулярно къ границѣ его, въ случаѣ магнитнаго поля $\mathfrak{H}$ по оси z разбивается на двѣ волны: одну съ колебаніемъ эллиптическимъ въ плоскости xy, другую съ колебаніемъ прямолинейнымъ по оси z; обѣ волны имѣютъ разныя скорости и разные коэффиціенты поглощенія. Мы имѣемъ магнитное двойное преломленіе, о которомъ мы уже упоминали выше.

13. Независимо отъ этого наши уравненія позволяютъ вывести и иныя слѣдствія, особенно для газовъ. Въ самомъ дѣлѣ, переписывая ур. (23) въ видѣ

$$\frac{V_0^2}{W_x^2} = \frac{\left(n_x^2 + \frac{\nu}{q}\right)\left(n_x^2 - \frac{\nu}{q}\right)}{n_x^2}$$

и припоминая ур. (13) и (14), имѣемъ

$$\frac{V_0^2}{W_x^2} = \frac{\frac{V_0^2}{W_r^2} \cdot \frac{V_0^2}{W_l^2}}{\frac{1}{2}\left(\frac{V_0^2}{W_r^2} + \frac{V_0^2}{W_l^2}\right)} \quad \ldots \ldots (25)$$

Но какъ обычно въ электромагнитной теоріи свѣта

$$\frac{V_0^2}{W_r^2} = N_r^2 - K_r^2 + 2iN_rK_r$$
$$\frac{V_0^2}{W_l^2} = N_l^2 - K_l^2 + 2iN_lK_l$$
$$\frac{V_0^2}{W_x^2} = N_x^2 - K_x^2 + 2iN_xK_x;$$
$$\frac{V_0^2}{W_z^2} = N_z^2 - K_z^2 + 2iN_zK_z$$

и для газовъ согласно прежнему мы можемъ взять

$$\frac{V_0^2}{W_r^2} = N_r^2 + 2iK_r$$
$$\frac{V_0^2}{W_l^2} = N_l^2 + 2iK_l$$
$$\frac{V_0^2}{W_x^2} = N_x^2 + 2iK_x$$
$$\frac{V_0^2}{W_z^2} = N_z^2 + 2iK_z;$$

поэтому получаемъ, пренебрегая всюду членами съ K^2 сравнительно съ N^2 и послѣ легкихъ преобразованій, вмѣсто (25)

$$\frac{1}{N_x^2} - 2i\frac{K_x}{N_x^4} = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{N_r^2} + \frac{1}{N_l^2} - 2i\left(\frac{K_r}{N_r^4} + \frac{K_l}{N_l^4}\right)\right\},$$

а раздѣляя дѣйствительныя и мнимыя части и считая всѣ N, стоящіе дѣлителями у K, одинаковыми, имѣемъ два замѣчательныхъ соотношенія, вѣрныхъ до малыхъ величинъ второго порядка малости,

$$K_x = \frac{1}{2}(K_r + K_l)$$
$$\frac{1}{N_x^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{N_r^2} + \frac{1}{N_l^2}\right).$$

Но всѣ N у газовъ крайне мало разнятся отъ единицы, даже сравнительно близко отъ полосы поглощенія; поэтому беря

$$N_r^2 = 1 + \alpha,\ N_l^2 = 1 + \beta,\ N_x^2 = 1 + \gamma,$$

находимъ

$$\gamma = \frac{1}{2}(\alpha + \beta),$$

а стало быть будетъ

$$K_x = \frac{1}{2}(K_r + K_l)$$
$$N_x = \frac{1}{2}(N_r + N_l) \quad \ldots\ldots \quad (26)$$

Итакъ, коэффиціентъ поглощенія эллиптической волны (колебаніе почти вертикально) есть ариѳметическое среднее изъ коэффиціентовъ поглощенія двухъ круговыхъ волнъ въ аксіальномъ явленіи Зеемана. Возникаетъ теперь вопросъ, какой видъ имѣетъ кривая линія $K_x = \psi(\lambda)$ въ окрестностяхъ линіи поглощенія $T_0(\lambda)$? Согласно всѣмъ теоріямъ дисперсіи, какъ извѣстно, кривая $K = \psi(\lambda)$ есть кривая съ maximum'омъ, очень рѣзко выраженнымъ для $\lambda = \lambda_0$;

если у газа линіи спектра не слишкомъ близки одна къ другой— такой случай мы и предполагаемъ,—то между линіями поглощенія $K = 0$. Поэтому, хотя полная кривая имѣетъ столько отдѣльныхъ подъемовъ и maximum'овъ, сколько линій поглощенія въ спектрѣ, въ окрестностяхъ одной изъ этихъ линій мы будемъ имѣть какъ бы кривую съ однимъ maximum'омъ. Подъ вліяніемъ намагниченія K перейдетъ въ K_r и соотвѣтственно въ K_l. Эти кривыя будутъ подобны кривой K, только maximum'ы у нихъ будутъ соотвѣтственно при $T = T_r$ и $T = T_l$ и, вообще говоря, максимальныя ординаты будутъ отличны отъ таковой у K. Теченіе K_x въ окрестностяхъ T_0 мы получимъ, если, начертивъ кривыя K_r и K_l на одномъ чертежѣ, построимъ ординаты новой кривой согласно ур. (26). Но легко видѣть слѣдующее: если кривыя K_r и K_l расположены близко одна отъ другой, что соотвѣтствуетъ случаю малой величины $T_r - T_l$, то кривая K_x будетъ имѣть тоже всего одинъ maximum и именно при T_0, т. е. тамъ же, гдѣ онъ у кривой K до намагниченія. Физически это значитъ, что для почти вертикальныхъ колебаній мы имѣемъ въ экваторіальномъ явленіи Зеемана простое расширеніе линіи поглощенія при намагниченіи. И это при всякой *конечной* ширинѣ линіи поглощенія, какъ бы она не была узка. Иначе обстоитъ дѣло, если T_r и T_l разнятся между собою сильно; тогда maximum'ы кривыхъ K_r и K_l будутъ раздвинуты сильно и кривая K_x будетъ *кривая о двухъ maximum'ахъ*, что соотвѣтствуетъ раздвоенію начальной полосы поглощенія. Но эти maximum'ы не будутъ, вообще говоря, совпадать съ періодами T_r, T_l, а будутъ имѣть мѣсто при нѣкоторыхъ періодахъ T_1 и T_2. Такимъ образомъ среда, которая до намагниченія поглощала естественный свѣтъ періода T_0, въ магнитномъ полѣ поглощаетъ почти вертикальныя колебанія съ періодами T_1 и T_2, такъ что $T_1 < T_r$, а $T_2 > T_l$; по мѣрѣ усиленія аксіальнаго явленія T_1 приближается къ T_r, а T_2 къ T_l, и при достаточно рѣзко выраженномъ аксіальномъ явленіи $T_1 = T_r$, $T_2 = T_l$. Мы имѣемъ такимъ образомъ объясненіе экваторіальнаго явленія Зеемана по отношенію къ вертикальнымъ (почти) колебаніямъ. Что касается колебанія горизонтальнаго (по оси z), то для него

$$N_z^2 - K_z^2 = D_z$$

$$2N_z K_z = \frac{4\pi}{k_z q}$$

и для газовъ просто

$$N_z^2 = D_z, \; 2K_z = \frac{4\pi}{k_z q}.$$

Поэтому, если K_z отлично отъ K, то maximum поглощенія у этихъ колебаній будетъ не при T_0, а при нѣкоторомъ T', слегка отличномъ отъ T_0. Въ частномъ случаѣ если $K_z = K$, будетъ и $T' = T_0$. Тогда естественный бѣлый свѣтъ даетъ въ магнитномъ полѣ *три* линіи поглощенія: съ періодами близкими къ T_r и T_l для колебаній вертикальныхъ и съ начальнымъ періодомъ T_0 для колебаній горизонтальныхъ. Это—такъ называемый *нормальный «триплетъ»* Зеемана въ экваторіальномъ явленіи. Какъ видимъ, наша теорія крайне просто объясняетъ и его. Даже болѣе того, она обнаруживаетъ новый фактъ: періоды поглощенія крайнихъ линій триплета въ экваторіальномъ явленіи только при очень сильномъ магнитномъ полѣ совпадаютъ съ періодами поглощенія аксіальнаго дуплета; вообще же раздвигъ линій триплета меньше, чѣмъ раздвигъ линій въ дуплетѣ. При полѣ настолько слабомъ, что полосы поглощенія въ аксіальномъ явленіи остаются отчасти наложенными другъ на друга, и при употребленіи естественнаго свѣта мы наблюдаемъ въ аксіальномъ явленіи расширеніе начальной полосы поглощенія, она становятся не такъ черна, и въ срединѣ ея появляется яркая линія естественнаго свѣта. Это такъ сказать *кажущееся* раздвоеніе. Въ экваторіальномъ явленіи ceteris paribus въ это время будетъ простое расширеніе абсорбціонной полосы. Поэтому рѣзкое экваторіальное явленіе наступаетъ при большихъ силахъ магнитнаго поля, чѣмъ это нужно для явленія аксіальнаго.

Въ заключеніе замѣтимъ, что такъ какъ для газа

$$N_x^2 = D_x,\ 2K_x q = \frac{4\pi}{k_x}$$

$$N_z^2 = D_z,\ 2K_z q = \frac{4\pi}{k_z},$$

и такъ какъ вообще $k_x \gtrless k_z$, то и $K_x \lessgtr K_z$. Согласно закону Кирхгоффа, это явленіе отразится и на лучеиспусканіи газа; въ магнитномъ полѣ газъ будетъ испускать не естественный свѣтъ, а поляризованный отчасти прямолинейно, горизонтально или вертикально, смотря по соотношенію между K_x и K_z. Это—явленіе, наблюденное впервые Егоровымъ и Георгіевскимъ. Этимъ же обстоятельствомъ объясняются различныя отношенія яркостей въ триплетахъ, напр., въ спектрѣ желѣза, какъ это наблюдалъ Зееманъ.

14. Обратимся теперь опять къ магнитному двойному преломленію. Въ случаѣ двойного преломленія, какъ извѣстно, разность хода

двухъ лучей, поляризованныхъ взаимноперпендикулярно въ плоскостяхъ yz и xy есть

$$\delta = \frac{qz}{V_0}(N_x - N_z), \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (27)$$

гдѣ опять z есть пройденный лучемъ путь. Формула годна для прозрачныхъ средъ, поэтому для газовъ она приблизительно вѣрна даже вблизи полосъ поглощенія. Согласно (26), мы можемъ написать (27) и такъ:

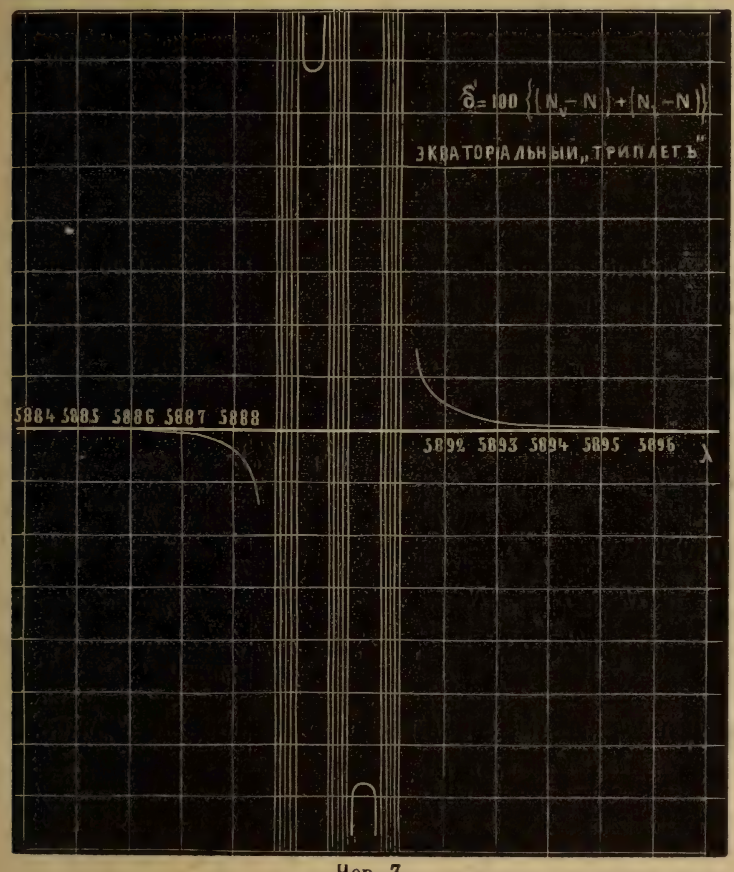
$$\delta = \frac{\pi z}{V_0 T}\left\{(N_r - N_z) + (N_l - N_z)\right\}, \quad . \; . \; . \; . \quad (28)$$

а сравнивъ (28) съ (18), видимъ, что въ обоихъ случаяхъ коэффиціенты при скобкахъ тожественны.

Если мы представимъ себѣ для простоты, что N_z тожественно съ N, построимъ кривую чер. 3, затѣмъ вычертимъ такія же кривыя для N_r и N_l, то выполняя надъ ординатами операцію, указанную въ скобкѣ ур. (28), получимъ кривую двойного преломленія. Такая кривая представлена на чер. 7 въ томъ же масштабѣ, какъ на чер. 4, т. е. ординаты даютъ величины $\delta' = \frac{\delta V_0 T}{\pi z}$. При этомъ предполагается, что и въ экваторіальномъ явленіи періоды поглощенія тѣ же T_r и T_l, какъ и въ аксіальномъ, т. е. что магнитное поле достаточно сильно. Сравнивая кривыя чер. 4 и чер. 7, мы видимъ, что хотя вообще $\delta < \varphi$, но обѣ величины одного порядка. Затѣмъ въ поведеніи δ и φ есть и разница: тогда какъ φ съ внѣшнихъ сторонъ дуплета имѣетъ *одинаковый* знакъ, δ съ внѣшней стороны триплета имѣетъ *разные* знаки. Но и у δ переходъ черезъ линію поглощенія связанъ съ перемѣной знака. *Между линіями триплета* мы получаемъ части кривой, указывающія на очень большую величину δ. *Это послѣднее обстоятельство является однимъ изъ новыхъ слѣдствій нашей теоріи. На опытѣ оно пока еще не наблюдалось.*

Явленіе двойного преломленія у газовъ въ магнитномъ полѣ наблюдать столь же легко, какъ и явленіе Фарадея. Газъ оказывается какъ бы одноосным кристаломъ съ осью, направленной по линіямъ силъ тока. Спектральный анализъ показываетъ при этомъ, что двойное преломленіе испытываютъ лишь лучи періодовъ, близкихъ къ періодамъ начальной абсорбціи. Такъ и наблюдалъ явленіе, напр., Коттонъ (Cotton). Но ранѣе его явленіе открылъ Фойгтъ, наблюдавшій пламя Na при помощи компенсатора. Тогда, какъ и въ случаѣ явленія Фарадея, искривленіе интерференціонныхъ полосъ

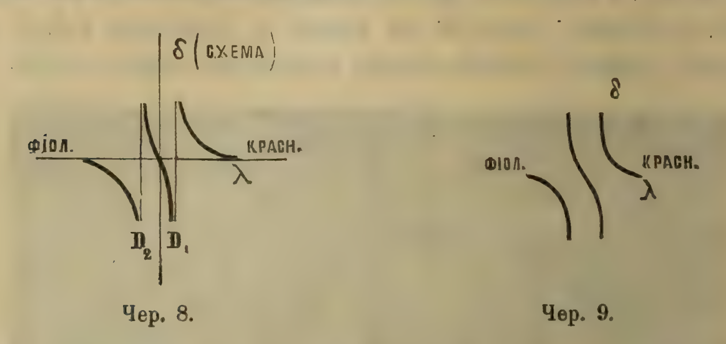
должно давать нашу кривую для δ'. Только въ опытахъ съ натріемъ дѣло осложняется наличностью двухъ полосъ поглощенія D_1 и D_2. Если къ чер. 7 прибавить другой такой же, соотвѣтствующій другой полосѣ поглощенія, лежащей отъ первой на разстояніи $6 \mathring{A}.E.$, мы получимъ чертежъ, приблизительно годный для паровъ натрія.



Чер. 7.

Такъ какъ далѣе δ пропорціонально δ' и толщинѣ слоя газа, а δ' пропорціонально квадрату силы поля ($\mathfrak{H}$), то очевидно кривая δ' для любого вещества есть въ то же время и кривая для δ и при томъ независимо отъ силы поля и толщины слоя, если мы будемъ соотвѣтственно мѣнять масштабъ ординатъ. Это позволяетъ сравнить нашу кривую съ опытными данными. Чер. 8 представляетъ схематически кривую $\delta = \chi(\lambda)$ вблизи линій D_1 и D_2 паровъ натрія. Масштабъ абсциссъ сравнительно съ чер. 7 уменьшенъ въ

15 разъ, чтобъ имѣть одинаковый масштабъ съ чертежемъ Фойгта. Чер. 9 даетъ копію съ рисунка интерференціонныхъ полосъ, искривленныхъ двойнымъ преломленіемъ [1]).



Чер. 8. Чер. 9.

15. Поступая наконецъ аналогично тому, какъ мы поступали по отношенію къ явленію Фарадея, имѣемъ

$$N_r = N + \frac{T_r - T_0}{T} \frac{\partial N}{\partial\left(\frac{T_0}{T}\right)} + \frac{(T_r - T_0)^2}{T^2.1.2} \frac{\partial^2 N}{\left(\partial \frac{T_0}{T}\right)^2} + \dots$$

$$N_1 = N + \frac{T_1 - T_0}{T} \frac{\partial N}{\partial\left(\frac{T_0}{T}\right)} + \frac{(T_1 - T_0)^2}{T^2.1.2} \frac{\partial^2 N}{\left(\partial \frac{T_0}{T}\right)^2} + \dots,$$

откуда слѣдуетъ

$$N_r + N_1 - 2N = -\frac{T_r + T_1 - 2T_0}{T_0} T \frac{\partial N}{\partial T} + \\ + \frac{(T_r - T_0)^2 + (T_1 - T_0)^2}{1.2} \frac{T^2}{T_0^2} \frac{\partial^2 N}{\partial T^2} + \dots$$

Если T_r и T_1 лежатъ симметрично по обѣ стороны T_0, то

$$T_r + T_1 - 2T_0 = 0$$

$$N_r - N + N_1 - N = \frac{(T_r - T_1)^2}{4} \frac{T^2}{T_0^2} \frac{\partial^2 N}{\partial T^2}$$

и потому

$$\delta = \frac{\pi z}{V_0 T} \frac{T^2}{T_0^2} \frac{(T_r - T_1)^2}{4} \frac{\partial^2 N}{\partial T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Какъ мы видѣли, въ случаѣ явленія Фарадея значительныя величины для φ получаются тамъ, гдѣ $\frac{\partial N}{\partial T}$ достаточно велико; въ случаѣ магнитнаго двойного преломленія роль $\frac{\partial N}{\partial T}$ исполняетъ $\frac{\partial^2 N}{\partial T^2}$. Со-

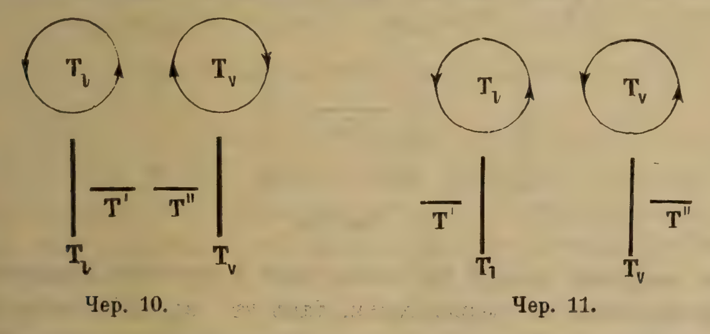
[1]) *Voigt*, Wied. Ann. 67 p. 360, 1899.

гласно всякой теорiи дисперсiи вблизи полосы поглощенiя $\frac{\partial^2 N}{\partial T^2}$ есть большая величина высшаго порядка, чѣмъ $\frac{\partial N}{\partial T}$; этимъ и объясняется, что δ и φ оказываются одного порядка несмотря на то, что φ содержитъ множителемъ малую величину $T_r - T_l$ въ первой степени, а δ во второй.

Въ то же время эти соотношенiя (21) и (29) обнаруживаютъ и еще одно важное обстоятельство. Магнитное вращенiе φ пропорцiонально $T_r - T_l$, а магнитное двойное преломленiе пропорцiонально $(T_r - T_l)^2$.

Наша теорiя не даетъ прямыхъ указанiй на то, какъ зависитъ $T_r - T_l$ отъ силы магнитнаго поля $\mathfrak{H}$; только руководясь опытами надъ прозрачными средами, неимѣющими избирательнаго поглощенiя, мы знаемъ, что тамъ φ пропорцiонально $\mathfrak{H}$. А такъ какъ по существу теорiя магнитнооптическихъ явленiй одна для всѣхъ прозрачныхъ средъ, то мы должны отсюда заключить, что и $T_r - T_l$ пропорцiонально $\mathfrak{H}$. Наблюденiя это вполнѣ подтверждаютъ. Если же такъ, то разность хода должна быть, по крайней мѣрѣ въ первомъ приближенiи, пропорцiональна $\mathfrak{H}^2$, т. е. не мѣнять знака при перемагниченiи среды. И это слѣдствiе общей теорiи вполнѣ согласно съ опытомъ.

16. Но до сихъ поръ мы говорили о такъ наз. «нормальныхъ» явленiяхъ аксiальнаго дуплета и экваторiальнаго триплета. Опытъ показываетъ, что, вообще говоря, явленiя гораздо болѣе сложны. Такъ, въ экваторiальномъ явленiи Корню (Cornu) наблюдалъ раздвоенiе средней линiи триплета (чер. 10), при чемъ получающiйся



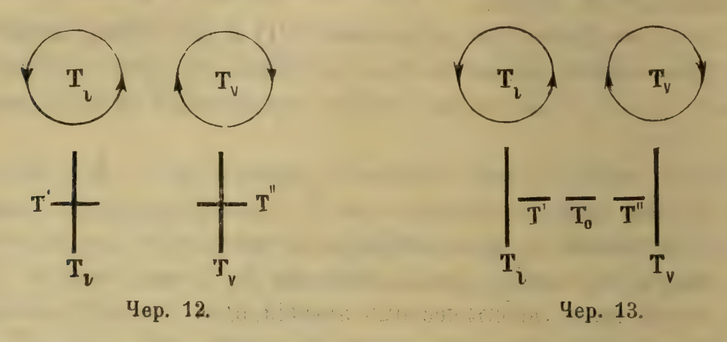
Чер. 10. Чер. 11.

дуплетъ (перiоды T', T'') лежитъ между внѣшними линiями перiодовъ T_r и T_l.

Беккерель и Деландръ (Deslandres) наблюдали въ другихъ случаяхъ, что $T' < T_l$ и $T'' > T_r$, такъ что (чер. 11) линiи съ го-

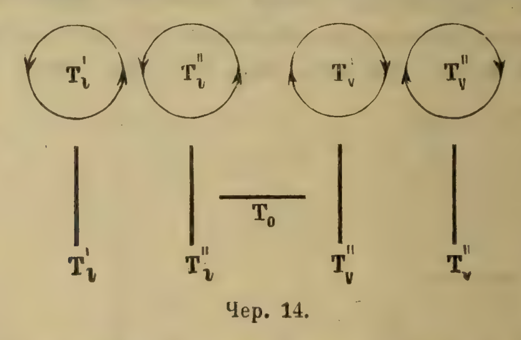
ризонтальными колебаніями оказались внѣшними линіями квадрюплета.

Какъ переходный случай между этими двумя крайними, у нѣкоторыхъ линій желѣза можно наблюдать совпаденіе линій съ періодами T' и T_l, T'' и T_r (чер. 12). Вслѣдствіе этого экваторіальное явленіе сводится къ простому дуплету съ естественнымъ свѣтомъ.



Чер. 12. Чер. 13.

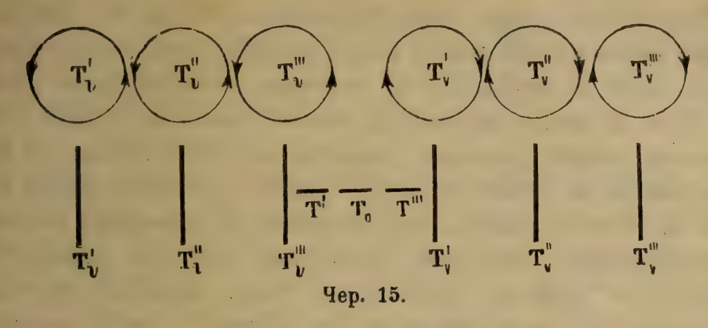
У нѣкоторыхъ линій желѣза наблюдается также средняя линія триплета *тройной* (чер. 13). Во всѣхъ этихъ случаяхъ аксіальное явленіе нормально, т. е. мы имѣемъ здѣсь обыкновенный дуплетъ съ круговыми колебаніями. Отсюда ясно, что всѣ эти «аномаліи» относятся къ колебаніямъ по оси z. Но есть «аномаліи» и у колебаній по другимъ осямъ. Такъ, Беккерель наблюдалъ раздвоеніе каждой изъ линій T_r и T_l какъ въ аксіальномъ, такъ и въ экваторіальномъ явленіи (чер.14); онъ же, какъ и Майкельсонъ, видѣли



Чер. 14.

даже растроеніе каждой изъ этихъ линій и при томъ одновременно съ растроеніемъ и средней линіи, такъ что въ аксіальномъ явленіи получался секстюплетъ, а въ экваторіальномъ даже цѣлыхъ девять линій (чер. 15). Нѣтъ сомнѣнія, что сложность явленій этимъ не ограничивается. Даетъ ли наша теорія какія-либо указанія на тотъ путь, какимъ можно объяснить и эти факты?

Что касается лучей съ колебаніями по оси z, то, какъ мы видѣли, для нихъ до намагниченія періоды поглощенія опредѣлялись



Чер. 15.

максимумомъ величины Kq, а послѣ намагниченія максимумомъ величины $K_z q$, при чемъ

$$Kq = \frac{2\pi}{k},\ K_z q = \frac{2\pi}{k_z}$$

Такъ какъ корни уравненій $\frac{\partial Kq}{\partial T} = 0$ и $\frac{\partial K_z q}{\partial T} = 0$ не только различны величиной, но могутъ быть различны и числомъ, то этимъ объясняется возможность какихъ угодно осложненій по отношенію къ разсматриваемымъ лучамъ. Эти осложненія независимы отъ того, что испытываютъ лучи съ колебаніями въ плоскости xy. Обращаясь къ этимъ послѣднимъ лучамъ, мы видимъ, что, какъ и слѣдуетъ по теоріи, въ достаточно сильномъ полѣ —а наблюдаемыя явленія лишь и доступны намъ въ очень сильномъ полѣ—періоды аксіальныхъ и экваторіальныхъ линій совпадаютъ. Но мы предполагали, что при намагниченіи коэффиціенты поглощенія K_r и K_l отличны отъ K—до намагниченія—только величиною періода поглощенія. Очевидно возможны и случаи, когда число корней ур. $\frac{\partial K_r q}{\partial T} = 0$, и $\frac{\partial K_l q}{\partial T} = 0$ не одинаково съ числомъ корней ур. $\frac{\partial Kq}{\partial T} = 0$. Въ такомъ случаѣ каждому новому корню будетъ соотвѣтствовать новая линія, какъ въ аксіальномъ, такъ и въ экваторіальномъ явленіяхъ; этимъ объяснятся и квадрюплеты, и секстюплеты, наблюдаемые аксіально.

Такимъ образомъ, въ нашей теоріи есть указанія и на самую широкую сложность явленій, особенно если вспомнимъ, что мы всюду ограничивались малыми величинами перваго порядка. Намъ понятно также, что каждая спектральная линія можетъ, такъ сказать, вполнѣ проявлять свою индивидуальность, т. е. явленія, наблю-

даемыя у двухъ смежныхъ линій спектра могутъ быть совсѣмъ различны, какъ это и найдено опытомъ.

Наша общая теорія магнитнооптическихъ явленій охватываетъ такимъ образомъ всѣ детали этихъ явленій, хотя лишь детали перваго порядка по отношенію къ случаямъ избирательнаго поглощенія. Тѣмъ не менѣе мы видѣли, что съ помощью самыхъ общихъ положеній теоріи дисперсіи является возможность дать не только качественное, но отчасти и количественное объясненіе вліянія магнитизма на спектры газовъ, выражающееся въ явленіяхъ Зеемана и сопровождающихъ послѣднія: магнитномъ вращеніи плоскости поляризаціи и двойномъ преломленіи свѣта. Является возможность трактовать всѣ магнитнооптическія явленія во всѣхъ средахъ съ одной общей точки зрѣнія.

Мы указывали на возможность подобной точки зрѣнія еще на Кіевскомъ Съѣздѣ Естествоиспытателей 1898 г. и подробнѣе развили нашу мысль въ 1899 г. Въ настоящемъ обзорѣ тѣ же идеи получили свое полное развитіе. Исходнымъ пунктомъ теоріи является ур. (1). Всякая теорія дисперсіи, распространенная на случай вліянія магнитнаго поля, имѣетъ дать выраженія для D_x, D_z, k_x, k_z, σ и ρ въ функціи періода колебанія. Все дальнѣйшее имѣется готовымъ въ нашей теоріи.

II.

17. Такую теорію дисперсіи въ магнитномъ полѣ пытался дать въ 1898—1899 гг. Фойгтъ, путемъ установленія гипотетической связи между P, Q, R и слагающими діэлектрической поляризаціи среды. Теорія привела къ объясненію нормальнаго явленія Зеемана, къ объясненію вращенія плоскости поляризаціи и предсказала магнитное двойное преломленіе въ газахъ. Чтобы объяснить «аномаліи» явленія Зеемана, Фойгту пришлось ввести цѣлый рядъ добавочныхъ векторовъ, физическій смыслъ которыхъ остается ничѣмъ неопредѣленнымъ, векторовъ, связанныхъ новыми гипотетическими соотношеніями съ P, Q, R. Несмотря на большую сложность формулъ, изрѣдка маскирующую физическій смыслъ явленія, теорія Фойгта не дала болѣе того, что изложено на предшествовавшихъ страницахъ согласно нашей теоріи. Теорія Фойгта есть такое же описаніе явленій, какъ и то, что нами изложено выше: но преимущество общности и простоты, кажется, на сторонѣ нашей теоріи.

Существуютъ и иныя попытки объяснить интересующія насъ явленія, напр., теорія вихревыхъ движеній Г. Беккереля и др.

Такъ какъ ни одна изъ этихъ попытокъ не охватываетъ всѣхъ магнитнооптическихъ явленій въ совокупности, то мы и не можемъ останавливаться на нихъ. Мы займемся поэтому лишь одной теоріей, которая съ одной стороны даетъ болѣе, чѣмъ теорія Фойгта, съ другой стороны ставитъ отвѣты и на тѣ вопросы, на какіе молчитъ наша теорія. Мы говоримъ про такъ называемую теорію «іоновъ» или лучше «электроновъ».

Именно, возможна точка зрѣнія прямо противоположная нашей. Мы начинали съ оптическихъ свойствъ тѣлъ и ихъ измѣненія при намагниченіи; заключеніе о явленіяхъ лучеиспусканія намъ (какъ и Фойгту) приходилось дѣлать на основаніи закона Кирхгоффа. Но возможно начать наоборотъ со свойствъ лучеиспускающихъ тѣлъ, перейти къ оптическимъ свойствамъ ихъ при помощи закона Кирхгоффа, причемъ, конечно, въ этомъ случаѣ послѣдній и самъ подлежитъ объясненію.

Съ этой точки зрѣнія воздѣйствіе магнитнаго поля на лучеиспусканіе должно найти свое, такъ сказать непосредственное, объясненіе.

Для теоріи вообще лучеиспусканія этотъ путь безспорно весьма важенъ, какъ и для теоріи дисперсіи, но a priori можно сказать, что сразу попасть на вѣрный слѣдъ не такъ легко. Въ такомъ положеніи и находится теорія электроновъ. Она еще не можетъ дать полной теоріи лучеиспусканія, но кое-что въ этомъ направленіи уже сдѣлано. Особенно удобно и просто теорія прилагается къ явленіямъ магнитнооптическимъ, какъ, конечно, и къ явленіямъ дисперсіи свѣта.

18. Какъ извѣстно, свойства катодныхъ лучей привели къ обнаруженію новаго факта капитальной важности: существуютъ частички съ массой значительно меньшей, чѣмъ масса атома водорода; эти частички несутъ съ собой отрицательный электрическій зарядъ; ихъ потокъ и есть то, что Гольдштейнъ (Goldstein) назвалъ катодными лучами, т. е. это тѣ невидимые глазу «лучи», которые выходятъ нормально къ поверхности катода такъ называемой Гейсслеровской трубки и, попадая на стекло стѣнокъ трубки, вызываютъ тамъ желтозеленую фосфоресценцію, являющуюся въ свою очередь источникомъ X-лучей.

Такая гипотеза была высказана Круксомъ (Crookes) около 20-ти лѣтъ тому назадъ, но тогда была встрѣчена съ большимъ недовѣріемъ; только въ послѣдніе годы, когда свойства катодныхъ лучей оказались очень подробно изучены, обнаружилось, что дѣйствительно

въ катодныхъ лучахъ мы имѣемъ дѣло съ потокомъ заряженныхъ отрицательнымъ электричествомъ матеріальныхъ частицъ, хотя и не тѣхъ, какія имѣлъ въ виду Круксъ. Эти частицы, попадая на металлическое, напр., препятствіе отдаютъ ему свой отрицательный зарядъ и нагрѣваютъ его; отъ дѣйствія магнитнаго поля искривляется путь полета частицъ, соотвѣтственно законамъ дѣйствія магнитнаго поля на гибкій электрическій токъ. Есть, напр., возможность дѣйствіемъ магнитнаго поля $\mathfrak{H}$ завить, такъ сказать, катодный лучъ въ видимое при помощи фосфоресценціи кольцо радіуса R; тогда если e есть зарядъ частицы, m ея масса, v скорость, то $\frac{mv^2}{R}$ будетъ центростремительная сила, поддерживающая круговое движеніе; съ другой стороны имѣется по закону Біо и Савара (Biot & Savart) электромагнитная сила, противоположно направленная и равная $ev\mathfrak{H}$, такъ что мы имѣемъ

$$\frac{mv^2}{R} = ev\mathfrak{H}.$$

Заставляя тѣ же лучи падать на металлическую пластинку въ теченіе опредѣленнаго времени, получимъ доступные измѣренію зарядъ n частичекъ

$$Q = ne$$

и нагрѣваніе (количество теплоты въ механическихъ единицахъ)

$$\varepsilon = \frac{1}{2} nmv^2$$

Эти три соотношенія и позволяютъ вычислить съ одной стороны $\frac{e}{m}$, съ другой — скорость v.

Такимъ образомъ и этимъ, и иными способами Д. Д. Томсономъ (J. J. Thomson), В. Кауфманномъ (W. Kaufmann) и другими найдено всегда одно и то же почти отношеніе для $\frac{e}{m}$; ту же величину, напр., дало изслѣдованіе дѣйствія электростатическаго поля на катодные лучи. Д. Д. Томсонъ объяснилъ явленія потери заряда тѣломъ, наэлектризованнымъ отрицательно, при освѣщеніи его ультрафіолетовыми лучами — такъ наз. явленія актиноэлектрическія — тѣмъ же движеніемъ мельчайшихъ частичекъ и снова нашелъ здѣсь то же $\frac{e}{m}$. Тотъ же результатъ дало и изученіе распыленія угольковъ въ калильныхъ лампахъ. Эти частички и получили названіе «іоновъ» или лучше «электроновъ».

Ихъ скорость (v) оказалась независящей ни отъ газа, въ которомъ катодные лучи получаются, ни отъ вещества электродовъ, а

лишь отъ разности потенціаловъ на электродахъ. Электроны оказались такимъ образомъ чѣмъ то общимъ для всѣхъ тѣлъ. Ихъ скорость получается различной въ предѣлахъ отъ $^1/_{30}$ до $^1/_3$ скорости свѣта V_0. Когда Ленардъ (P. Lenard) выпустилъ катодные лучи изъ трубки черезъ окошко, затянутое слоемъ тонкаго алюминія, оказалось, что катодные лучи распространяются въ газахъ значительнаго давленія, какъ свѣтъ въ мутной средѣ; всякая молекула газа является препятствіемъ распространенію лучей, т. е. электроны весьма малы сравнительно съ молекулами газа. Это обстоятельство подтвердилось и количественно. Въ то время, какъ явленія электролиза даютъ для электролитическаго іона водорода отношеніе заряда къ массѣ $\frac{E}{M} = 9650$, во всѣхъ случаяхъ найдено для электроновъ число $\frac{e}{m}$ почти въ 1000 разъ меньше.

Такъ опыты Д. Д. Томсона дали для $\frac{e}{m}$ числа

$$0{\cdot}9.10^7 \text{ и } 0{\cdot}7.10^7;$$

опыты Зимона (Simon) дали

$$1{\cdot}865.10^7;$$

опыты Зеемана, о которыхъ будетъ рѣчь ниже,

$$1{\cdot}6.10^7.$$

Тотъ же Д. Д. Томсонъ съ одной стороны, и Тоунсендъ (Townsend) съ другой, независимо другъ отъ друга и разными методами нашли, что какъ у электролитическихъ іоновъ, такъ и у электроновъ *заряды одинаковы*, именно

$$E = e = 6.10^{-10} \text{ электрост. ед.},$$

откуда приходится заключить, что различіе величинъ $\frac{E}{M}$ и $\frac{e}{m}$ обусловлено лишь *различіемъ массы*.

19. Вотъ эти то мельчайшіе атома частички—электроны—еще раньше, чѣмъ ихъ свойства были обнаружены опытомъ—и положилъ Г. А. Лорентцъ (H. A. Lorentz) въ Лейденѣ въ основу своей теоріи электромагнитныхъ явленій. Эта теорія появилась въ 1892 г., а въ измѣненномъ видѣ въ 1895 г.

Въ свободномъ эѳирѣ могутъ быть электрическія и магнитныя силы, въ молекулахъ «вѣсомой» матеріи есть электрическіе заряды, связанные съ массами — электроны. Механическое движеніе этихъ частичекъ, а значитъ и несомыхъ ими зарядовъ, даетъ новыя электрическія и магнитныя силы, слагающіяся съ тѣми, которыя уже были въ эѳирѣ. Діэлектрическая поляризація—это смѣщеніе элек-

троновъ, омовскій токъ — это ихъ поступательное движеніе. Очевидно, мы имѣемъ здѣсь возвращеніе къ старымъ представленіямъ объ электрическихъ полюсахъ, которые ранѣе принимались безъ массы, а теперь съ очень малыми массами.

Насъ бы завело далеко, еслибъ мы стали излагать болѣе подробно основанія теоріи Лорентца; да для нашей ближайшей цѣли этого и не нужно. Слѣдуетъ замѣтить лишь, что особенно много обѣщаетъ эта теорія для явленій въ движущихся тѣлахъ, что она намѣчаетъ возможность «объясненія» всемірнаго тяготѣнія, какъ проявленія электрическихъ силъ между электронами, и многое другое, что, наконецъ, теорія электроновъ должна существовать, разъ доказано существованіе электроновъ: перефразируя извѣстныя слова Фарадея, мы можемъ сказать: если есть электроны, они должны бы исполнять и другое какое-нибудь назначеніе, а не только образовать катодные лучи!

Но въ то же время слѣдуетъ признать, что теорія въ Лорентцовской формѣ ведетъ къ нѣкоторымъ слѣдствіямъ, иногда весьма страннымъ и даже прямо съ обычной точки зрѣнія невозможнымъ. Такъ, напр., въ этой теоріи взаимодѣйствіе эѳира и матеріи не подчинено третьему закону Ньютона (Newton): матерія испытываетъ вліяніе эѳира, а послѣдній остается все время въ покоѣ и обратнаго вліянія не испытываетъ.

Есть, впрочемъ, попытки Рике (Riecke), Друде и др. развивать теорію электроновъ и въ другихъ направленіяхъ, напр., для объясненія свойствъ металловъ. Высказывалось даже неоднократно мнѣніе, что масса электроновъ есть кажущееся явленіе; движущійся электронъ эквивалентенъ электрическому току, т. е. создаетъ вокругъ себя магнитное поле и обладаетъ самоиндукціей: а извѣстно, что самоиндукція играетъ роль инерціи.

Но какъ бы то ни было, чрезвычайно интересно, что теорія Лорентца оказала огромную услугу при первыхъ опытахъ Зеемана. Этотъ ученый началъ съ наблюденія явленія экваторіально и видѣлъ лишь расширеніе спектральныхъ линій при намагниченіи. Представляя себѣ свѣтъ, какъ электромагнитныя волны, посылаемыя въ эѳиръ колеблющимися электронами теоріи Лорентца, Зееманъ заключилъ, что наблюдаемое измѣненіе періода есть «дѣйствіе магнитнаго поля на токъ». Когда Лорентцъ узналъ о новомъ открытіи, онъ сейчасъ же указалъ, что согласно его теоріи расширеніе линій должны давать и лучи, параллельные силовымъ линіямъ поля, притомъ съ краевъ расширенныхъ линій должна быть круговая

поляризація противоположныхъ направленій. И опытъ Зеемана блистательно подтвердилъ это предсказаніе. Даже болѣе того, теорія позволила вычислить вышеприведенное отношеніе для $\frac{e}{m}$ и обнаружило, что при этомъ зарядъ e отрицателенъ. Понятно поэтому, какъ ободрилъ такой блестящій успѣхъ сторонниковъ теоріи Лорентца.

Позже Лорентцъ показалъ, какимъ образомъ можно нѣсколько обобщить элементарную теорію, чтобы получить и болѣе сложныя формы явленія Зеемана; тѣмъ не менѣе рѣшеніе задачи о колебаніяхъ *системы* электроновъ заставляетъ себя еще ждать. Настоящей теоріи лучеиспусканія мы поэтому пока не имѣемъ.

Лорентцъ пытался, правда, рѣшать общую задачу такого рода, принимая у системы электроновъ произвольное число періодовъ свободныхъ колебаній, но, во первыхъ, эта попытка обнаружила, что задача представляетъ очень большую математическую сложность, а во вторыхъ, даже для объясненія простого триплета Зеемана пришлось поставить требованіе, чтобы уравненіе, опредѣляющее періоды свободныхъ колебаній системы, имѣло три равныхъ корня.

Но, оставляя въ сторонѣ общій вопросъ о теоріи электроновъ, легко, согласно идеѣ Лорентца, придти къ удовлетворительному объясненію всѣхъ интересующихъ насъ магнитнооптическихъ явленій. Мы и ставимъ себѣ задачу найти зависимость коэффиціентовъ D, k, ρ, σ отъ періода колебаній съ точки зрѣнія теоріи электроновъ. Мы слѣдуемъ при этомъ (§§ 20—22) изложенію Друде въ его «Lehrbuch der Optik».

20. Допустимъ, что въ тѣлахъ имѣются мельчайшія частички массы m и электрическаго заряда e, такъ что для всякаго элемента объема $\Sigma e = 0$, т. е. имѣется столько же положительнаго электричества, сколько и отрицательнаго. Электроновъ можетъ быть, вообще говоря, нѣсколько сортовъ, т. е. m и e могутъ быть перемѣнны. Если какой либо электронъ выведенъ изъ своего положенія равновѣсія, то онъ совершаетъ около него колебанія подобно маятнику съ треніемъ, т. е., если ξ, η, ζ суть смѣщенія электрона по осямъ координатъ въ моментъ времени t, то уравненія его движенія суть

$$m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\xi}{\partial t} + a\xi = 0$$

$$m\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\eta}{\partial t} + a\eta = 0$$

$$m\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\zeta}{\partial t} + a\zeta = 0$$

для изотропнаго тѣла; здѣсь λ и a существенно положительныя величины. Такъ какъ масса m несетъ зарядъ e, то движеніе заряда будетъ эквивалентно электрическому току, вообще перемѣнному, а перемѣнный токъ создаетъ въ эѳирѣ, окружающемъ электроны, электромагнитныя волны. Наши уравненія представляютъ въ элементарномъ видѣ процессъ лучеиспусканія монохроматическаго свѣта съ періодомъ

$$T_0 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{a}{m} - \frac{\lambda^2}{4m^2}}} \text{ и съ затуханіемъ въ видѣ } e^{-\frac{1}{2}\frac{\lambda}{m}t}.$$

Спектрально это будетъ соотвѣтствовать одной цвѣтной полосѣ, тѣмъ болѣе широкой, чѣмъ болѣе коэффиціентъ трѣнія λ.

Если около электрона имѣется электрическое поле отъ внѣшнихъ причинъ (P, Q, R), то электронъ, благодаря своему заряду, будетъ испытывать еще механическую силу eP, eQ, eR и потому уравненія движенія станутъ

$$\begin{aligned} m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\xi}{\partial t} + a\xi &= eP \\ m\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\eta}{\partial t} + a\eta &= eQ \qquad \ldots\ldots\ldots (30) \\ m\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\zeta}{\partial t} + a\zeta &= eR. \end{aligned}$$

Если P, Q, R перемѣнны періодически, электронъ будетъ имѣть кромѣ собственныхъ свободныхъ колебаній еще «вынужденныя» съ періодомъ P, Q, R. Если P, Q, R со временемъ не измѣняется (постоянное поле), то, послѣ того какъ собственныя колебанія электрона затухнутъ, онъ окажется смѣщеннымъ изъ своего положенія равновѣсія на разстоянія

$$\xi = \frac{eP}{a},\ \eta = \frac{eQ}{a},\ \zeta = \frac{eR}{a},$$

т. е. совпадавшія прежде (почти) электроны съ зарядами $\pm e$, окажутся раздвинутыми. Это—діэлектрическая поляризація. $\Sigma e\xi$, $\Sigma e\eta$, $\Sigma e\zeta$, какъ извѣстно, суть діэлектрическіе моменты элемента объема по осямъ координатъ; если въ элементѣ объема $d\tau$ $nd\tau$ частицъ одного сорта (одинаковые $e\xi$,...), то выраженія моментовъ можно написать

$$fd\tau = d\tau\ \Sigma e\xi n,\ gd\tau = d\tau\ \Sigma e\eta n,\ hd\tau = d\tau\ \Sigma e\zeta n.$$

Если же ξ, η, ζ со временемъ перемѣнны, то, какъ показалъ еще Максвелль, $\frac{\partial f}{\partial t}$, $\frac{\partial g}{\partial t}$, $\frac{\partial h}{\partial t}$ суть плотности электрическаго тока по осямъ координатъ.

Въ отсутствіе же электроновъ токъ въ эѳирѣ, какъ мы видѣли выше, имѣетъ плотности

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\partial P}{\partial t},\ \frac{1}{4\pi}\frac{\partial Q}{\partial t},\ \frac{1}{4\pi}\frac{\partial R}{\partial t};$$

поэтому плотности полнаго тока будутъ вообще

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{4\pi}\frac{\partial P}{\partial t} + \Sigma en\frac{\partial \xi}{\partial t} \\ v &= \frac{1}{4\pi}\frac{\partial Q}{\partial t} + \Sigma en\frac{\partial \eta}{\partial t} \quad \ldots\ldots \quad (31) \\ w &= \frac{1}{4\pi}\frac{\partial R}{\partial t} + \Sigma en\frac{\partial \zeta}{\partial t}. \end{aligned}$$

Возможно, что существуютъ и болѣе подвижные электроны, у которыхъ $a = 0$. Для нихъ уравненія движенія будутъ

$$\begin{aligned} m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t} + \lambda\frac{\partial \xi}{\partial t} &= eP \\ m\frac{\partial^2 \eta}{\partial t} + \lambda\frac{\partial \eta}{\partial t} &= eQ \\ m\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \lambda\frac{\partial \zeta}{\partial t} &= eR. \end{aligned}$$

Если внѣшнее поле со временемъ не мѣняется, то, когда затухнутъ собственныя колебанія электрона, мы будемъ имѣть, какъ легко найти,

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{eP}{\lambda},\ \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{eQ}{\lambda},\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{eR}{\lambda},$$

т. е. электронъ будетъ двигаться равномѣрно и прямолинейно, положительный въ одну сторону, отрицательный—въ прямопротивоположную. Мы имѣемъ объясненіе «омовскаго» тока въ такъ наз. проводникахъ, ибо при $\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial t} = 0$ мы имѣемъ теперь изъ ур. (31)

$$u = \Sigma\frac{e^2 n}{\lambda}\cdot P,\ v = \Sigma\frac{e^2 n}{\lambda}\cdot Q,\ w = \Sigma\frac{e^2 n}{\lambda}\cdot R$$

и множители при P, Q, R представляютъ собою удѣльную электропроводность среды,

$$\Sigma\frac{e^2 n}{\lambda} = \frac{1}{k}.$$

21. Пусть P, Q, R представляютъ собою свѣтовой векторъ періода $T = \frac{2\pi}{q}$; ξ, η, ζ будутъ имѣть тотъ же періодъ вынужденныхъ колебаній и потому ихъ производныя по времени обладаютъ тѣмъ же свойствомъ, какъ и производныя P, Q, R. Тогда ур. (30) мы можемъ написать

$$(a - mq^2 - i\lambda q)\,\xi = eP$$

и аналогично для η и ζ. Отсюда имѣемъ

$$\xi = eP.\frac{a - mq^2 + i\lambda q}{(a - mq^2)^2 + \lambda^2 q^2}$$

и далѣе

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = e\frac{\partial P}{\partial t}\frac{a - mq^2}{(a - mq^2)^2 + \lambda^2 q^2} + eP\frac{\lambda q^2}{(a - mq^2)^2 + \lambda^2 q^2}$$

и аналогично для η и ζ. Отсюда слѣдуетъ

$$4\pi u = \left(1 + \Sigma 4\pi e^2 n\frac{a - mq^2}{(a - mq^2)^2 + \lambda^2 q^2}\right)\frac{\partial P}{\partial t} + P\Sigma 4\pi e^2 n\frac{\lambda q^2}{(a - mq^2)^2 + \lambda^2 q^2}$$

и аналогично для η и ζ. Сравнивая это выраженіе съ обычнымъ выраженіемъ для u черезъ D и $\frac{1}{k}$, заключаемъ, что у насъ

$$\left.\begin{aligned} D &= 1 + \Sigma 4\pi e^2 n\frac{a - mq^2}{(a - mq^2)^2 + \lambda^2 q^2} = N^2 - K^2 \\ \frac{4\pi}{k} &= \Sigma 4\pi e^2 n\frac{\lambda q^2}{(a - mq^2)^2 + \lambda^2 q^2} = 2NKq. \end{aligned}\right\} \quad . \ . \ . \ (32)$$

Въ этихъ уравненіяхъ заключается теорія дисперсіи изотропныхъ тѣлъ, формально подобная другимъ ранѣе предложеннымъ теоріямъ.

У непроводниковъ всѣ a отличны отъ нуля; поэтому для стаціонарныхъ процессовъ ($q = 0$) будетъ

$$D_\infty = 1 + \Sigma 4\pi e^2\frac{n}{a},\ k_\infty = \infty\ ;$$

для проводниковъ надо выдѣлить въ отдѣльную группу тѣ члены суммы, гдѣ $a = 0$; тогда для этихъ тѣлъ будемъ имѣть при $q = 0$, $T = \infty$

$$D_\infty = 1 + \Sigma_1 4\pi e^2\frac{n}{a} - \Sigma_2 4\pi e^2 n\frac{m}{\lambda^2}$$

$$\frac{1}{k_\infty} = \Sigma_2 e^2\frac{n}{\lambda}.$$

22. Представимъ себѣ теперь, что вокругъ нашей среды создано постоянное магнитное поле $\mathfrak{H}$ (электромагн. един.) по оси z. Если бы въ средѣ по оси y мы имѣли элементъ электрическаго тока idl (электростат. един.), то онъ испытывалъ бы направленную по оси x пондеромоторную силу $\frac{idl\mathfrak{H}}{V_0}$. Но когда электронъ e за время dt проходитъ путь $d\eta$ и такихъ электроновъ имѣется n на единицѣ длины, то очевидно они образуютъ токъ $i = en\frac{\partial \eta}{\partial t}$; а такъ какъ теперь $dl = d\eta$, то $nd\eta$ электроновъ испытываютъ силу $\frac{e}{V_0}\mathfrak{H}\frac{\partial \eta}{\partial t}nd\eta$, а значитъ сила, испытываемая однимъ, есть

$$\frac{e\mathfrak{H}}{V_0}\frac{\partial \eta}{\partial t}.$$

Аналогично для слагающей силы по оси y найдемъ $-\frac{e\mathfrak{H}}{V_0}\frac{\partial\xi}{\partial t}$ и, вводя эти новыя силы въ уравненія движенія электрона, получаемъ Лорентцовскія уравненія

$$\begin{aligned} m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}+\lambda\frac{\partial\xi}{\partial t}+a\xi &= eP+\frac{e\mathfrak{H}}{V_0}\frac{\partial\eta}{\partial t}\\ m\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2}+\lambda\frac{\partial\eta}{\partial t}+a\eta &= eQ-\frac{e\mathfrak{H}}{V_0}\frac{\partial\xi}{\partial t} \quad \ldots \quad (33)\\ m\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2}+\lambda\frac{\partial\zeta}{\partial t}+a\zeta &= eR. \end{aligned}$$

Для случая $P=Q=R=0$ они представляютъ, т. е., «элементарную» теорію вліянія магнитнаго поля на лучеиспусканіе газовъ. Именно, если T_0 (q_0) есть періодъ собственныхъ колебаній электрона при $\mathfrak{H}=0$, то, пренебрегая затуханіемъ (т. е. беря для простоты $\lambda=0$), легко убѣдимся, что при созданіи магнитнаго поля прямолинейныя колебанія по оси x и y превратятся въ два противоположныхъ круговыхъ въ плоскости xy, которыхъ періоды будутъ различны, T_r и T_l (q_r, q_l), при чемъ

$$\begin{aligned} q_r &= \sqrt{q_0^2+\frac{1}{4}\frac{e^2}{m^2}\frac{\mathfrak{H}}{V_0}}+\frac{1}{2}\frac{e}{m}\frac{\mathfrak{H}}{V_0}\\ q_l &= \sqrt{q_0^2+\frac{1}{4}\frac{e^2}{m^2}\frac{\mathfrak{H}}{V_0}}-\frac{1}{2}\frac{e}{m}\frac{\mathfrak{H}}{V_0}. \end{aligned} \quad \ldots \quad (34)$$

Отсюда $q_r-q_l=+\frac{e}{m}\frac{\mathfrak{H}}{V_0}$, или же при $T_r T_l=T_0^2$ [ур. (34)] имѣемъ

$$T_r-T_l=-\frac{T_0^2}{2\pi}\frac{e}{m}\frac{\mathfrak{H}}{V_0}.$$

Измѣривъ лѣвую часть, мы имѣемъ въ этомъ уравненіи все извѣстнымъ, кромѣ $\frac{e}{m}$. Такъ и вычислилъ Зееманъ эту величину; кромѣ того опытъ далъ, что $T_r > T_l$ при $\mathfrak{H}>0$, т. е. что зарядъ e отрицателенъ, какъ и въ катодныхъ лучахъ.

Какъ видимъ, теорія въ этомъ видѣ объясняетъ аксіальное явленіе Зеемана. Крайнія линіи экваторіальнаго триплета такимъ образомъ являются какъ бы проекціями круговыхъ колебаній на плоскость xz. Мы уже знаемъ, что такое представленіе не соотвѣтствуетъ дѣлу; что далеко не всегда періоды крайнихъ линій экваторіальнаго триплета совпадаютъ съ періодами аксіальнаго дуплета. Поэтому полная теорія интересующихъ насъ явленій требуетъ принятія въ расчетъ и наличности силы P, Q, R и, какъ убѣдимся далѣе, и другихъ обстоятельствъ.

23. Прежде всего ясно, что, такъ какъ наша среда намагничивается, то пондеромоторныя силы, испытываемыя электронами, будутъ зависѣть не отъ $\mathfrak{H}$, а отъ $\mu\mathfrak{H}$—т. наз. магнитной индукціи. Правда, для слабо магнитныхъ тѣлъ, къ которымъ причисляются между прочимъ всѣ газы, μ чрезвычайно близко къ единицѣ. Но иначе обстоитъ дѣло по отношенію къ сильно магнитнымъ тѣламъ, гдѣ, напр., у желѣза μ можетъ доходить до 1000. Между тѣмъ именно у этихъ тѣлъ магнитнооптическія явленія зависятъ отъ величины $\mathfrak{J}$, а не отъ величины $\mathfrak{H}$ или $\mu\mathfrak{H}$, а $\mathfrak{J}$ связано, какъ извѣстно, съ $\mathfrak{H}$ очень сложнымъ соотношеніемъ, обусловливаемымъ формою тѣла. Поэтому ур. (33) Лорентца, можетъ быть и годныя для объясненія явленій въ газахъ, несомнѣнно не имѣютъ мѣста для случая сильно магнитныхъ тѣлъ.

Это обстоятельство побуждаетъ насъ обратить вниманіе на вопросъ, въ чемъ собственно, съ точки зрѣнія теоріи электроновъ, можетъ состоять тотъ процессъ, который мы называемъ намагниченіемъ тѣла.

Самое общее движеніе колеблющагося съ собственнымъ періодомъ электрона по ур. (30), есть эллиптическое движеніе въ любой плоскости и прямолинейное колебаніе нормально къ ней, напр. въ плоскости xy и по оси z. Но каждое эллиптическое движеніе электрона представляетъ собою замкнутый электрическій токъ, такъ сказать молекулярный, и каждый такой токъ создаетъ свое магнитное поле. Если электроновъ много и они близки между собою, то по оси z мы получимъ своего рода соленоидъ изъ очень малыхъ токовъ, лежащихъ въ плоскости xy и имѣющихъ различную силу i и разное направленіе. Число силовыхъ магнитныхъ линій на 1 qcm плоскости xy отъ каждаго тока будетъ пропорціонально i, т. е. мы можемъ его написать въ видѣ hi, а вліяніе всѣхъ токовъ даетъ число линій Σhi. Если тѣло не намагничено, то движеніе электроновъ ничѣмъ не оріентировано и потому мы должны имѣть $\Sigma_z hi = 0$. Что касается далѣе прямолинейныхъ токовъ по оси z, то они создадутъ магнитное поле въ плоскости xy и опять число силовыхъ линій, пронизывающихъ 1 qcm плоскости xz по оси y или yz по оси x будетъ исчезать, т. е. и $\Sigma_x hi = 0$, $\Sigma_y hi = 0$.

Но пусть мы создали магнитное поле по оси z силы $\mathfrak{H}$. Тогда это поле никакого вліянія на прямолинейные токи по оси z не окажетъ; стало быть остается $\Sigma_x hi = 0$, $\Sigma_y hi = 0$, силовыхъ линій по оси x или оси y не получится. Но токи, текшіе въ плоскости xy, будутъ стремиться повернуться такъ, чтобы теченіе электричества

было у всѣхъ въ одномъ направленіи. Вслѣдствіе этого $\Sigma_z hi$ уже не будетъ нулемъ, а будетъ измѣрять магнитную индукцію по оси z на 1 qcm т. е. мы будемъ имѣть

$$\Sigma_z hi = 4\pi\mathfrak{J},$$

гдѣ $\mathfrak{J}$ магнитный моментъ единицы объема среды. Такъ будетъ у парамагнитныхъ тѣлъ; діамагнитныя тѣла будутъ отличаться тѣмъ, что у нихъ знаки $\mathfrak{J}$ и $\mathfrak{H}$ противоположны; въ разсмотрѣніе причины этого обстоятельства для нашихъ цѣлей нѣтъ надобности входить. Если теперь внѣшняя электрическая сила (P, Q, R) имѣетъ періодъ измѣненія очень большой и несоизмѣримый съ періодомъ собственнаго колебанія электрона, то эта сила будетъ дѣйствовать на электронъ приблизительно, какъ постоянная сила; орбита электрона своей формы не измѣнитъ, а лишь вся смѣстится по направленію силы, т. е. центръ вращенія электрона будетъ самъ колебаться съ періодомъ измѣненія внѣшней силы P, Q, R. Если далѣе, обратно, періоды несоизмѣримы, но періодъ колебанія электрона очень великъ сравнительно съ періодомъ P, Q, R, то электронъ приблизительно никакого вліянія испытывать не будетъ.

Въ остальныхъ случаяхъ уже не центръ орбиты электрона, а сама орбита будетъ измѣняться. Это будетъ какъ разъ соотвѣтствовать уже разобранному Лорентцемъ случаю и вышеописаннымъ уравненіямъ, объясняющимъ явленія въ газахъ.

Электроны же, у которыхъ перемѣщается періодически центръ вращенія, т. е. колеблются молекулярные токи, даютъ намъ объясненіе магнитнооптическихъ явленій въ иныхъ тѣлахъ, въ томъ числѣ въ *Fe*, *Ni*, *Co*.

24. Дѣйствительно, если какой нибудь молекулярный токъ испытываетъ смѣщеніе, какъ цѣлое, со слагающими ξ, η, ζ, то онъ увлекаетъ за собою и свои силовыя линіи, направленныя по оси z, число которыхъ на 1 qcm есть $4\pi\mathfrak{J}$; это обстоятельство создаетъ въ эѳирѣ кругомъ электровозбудительную силу индукціи съ компонентами p, q, r. Если далѣе измѣненія силового потока въ единицу времени будутъ $\frac{\partial\alpha}{\partial t}$, $\frac{\partial\beta}{\partial t}$, $\frac{\partial\gamma}{\partial t}$ въ электромагнитныхъ единицахъ, а p, q, r измѣряются въ электростатическихъ, то, какъ извѣстно (ср. ур. 3),

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_0}\frac{\partial\alpha}{\partial t} &= \frac{\partial q}{\partial z} - \frac{\partial r}{\partial y} \\ \frac{1}{V_0}\frac{\partial\beta}{\partial t} &= \frac{\partial r}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial z} \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (35) \\ \frac{1}{V_0}\frac{\partial\gamma}{\partial t} &= \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial q}{\partial x} \end{aligned}$$

Съ другой стороны легко видѣть, что у насъ будетъ

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(4\pi\mathfrak{J}\,\frac{\partial\xi}{\partial t}\right)$$
$$\frac{\partial\beta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(4\pi\mathfrak{J}\,\frac{\partial\eta}{\partial t}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (36)$$
$$\frac{\partial\gamma}{\partial t} = 0,$$

откуда находимъ легко

$$p = -\frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}\frac{\partial\eta}{\partial t},\; q = +\frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}\frac{\partial\xi}{\partial t},\; r = 0, \; . \; . \quad (37)$$

каковыя силы и надо ввести въ уравненія движенія электрона наравнѣ съ P, Q, R. Поэтому эти уравненія будутъ

$$m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\xi}{\partial t} + a\xi = eP - \frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}e\frac{\partial\eta}{\partial t}$$
$$m\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\eta}{\partial t} + a\eta = eQ + \frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}e\frac{\partial\xi}{\partial t} \quad . \; . \; . \quad (38)$$
$$m\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\zeta}{\partial t} + a\zeta = eR.$$

Сравнивая эти наши уравненія съ уравненіями Лорентца, мы видимъ, что они разнятся лишь множителями при добавочныхъ «магнитнооптическихъ» членахъ. Поэтому если мы положимъ для случая газовъ

$$c = \frac{e\mathfrak{H}}{V_0}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (39)$$

а для случая сильномагнитныхъ тѣлъ

$$c = -\frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}e, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (40)$$

то уравненія будутъ для всѣхъ случаевъ формально тожественны

$$m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\xi}{\partial t} + a\xi = eP + c\frac{\partial\eta}{\partial t}$$
$$m\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\eta}{\partial t} + a\eta = eQ - c\frac{\partial\xi}{\partial t} \quad . \; . \; . \quad (41)$$
$$m\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} + \lambda\frac{\partial\zeta}{\partial t} + a\zeta = eR.$$

Идея объяснить магнитнооптическія явленія въ Fe, Ni, Co особою ролью молекулярныхъ токовъ принадлежитъ Друде; но этотъ ученый вводитъ электродвижущія силы P, Q, R въ уравненія движенія въ эѳирѣ непосредственно и оперируетъ съ векторомъ (X, Y, Z), причемъ

$$X = P - \frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}\frac{\partial\eta}{\partial t}$$
$$Y = Q + \frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}\frac{\partial\xi}{\partial t}$$
$$Z = R.$$

Поэтому у Друде электрическія силы въ магнитныхъ тѣлахъ какъ бы становятся совсѣмъ особыми. Этимъ конечно нарушается между прочимъ безъ надобности общій принципъ, что ур. (2) и (3) электромагнитной теоріи справедливы во всѣхъ случаяхъ и для всѣхъ средъ. Предлагаемый нами путь свободенъ отъ этого недостатка и ведетъ къ тѣмъ же результатамъ, что и уравненія Друде.

Намъ остается добавить, что болѣе строгая теорія должна одновременно считаться съ добавочными членами обоихъ сортовъ.

25. Благодаря тому, что у насъ всѣ случаи магнитнооптическихъ явленій записаны одними и тѣми же (формально) уравненіями, мы можемъ рѣшать интересующую насъ задачу въ общемъ видѣ для всѣхъ случаевъ.

Полагая для краткости

$$a - mq^2 - \lambda iq = \theta, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

имѣемъ изъ ур. (38)

$$\theta \frac{\partial \xi}{\partial t} - iqc \frac{\partial \eta}{\partial t} = e \frac{\partial P}{\partial t}$$

$$\theta \frac{\partial \eta}{\partial t} + iqc \frac{\partial \xi}{\partial t} = e \frac{\partial Q}{\partial t}$$

$$\theta \frac{\partial \zeta}{\partial t} = e \frac{\partial R}{\partial t},$$

откуда находимъ легко

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{e\theta}{\theta^2 - q^2c^2} \frac{\partial P}{\partial t} + e \frac{\partial Q}{\partial t} \frac{iqc}{\theta^2 - q^2c^2}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{e\theta}{\theta^2 - q^2c^2} \frac{\partial Q}{\partial t} - e \frac{\partial P}{\partial t} \frac{iqc}{\theta^2 - q^2c^2}$$

и потому согласно ур. (31) имѣемъ

$$4\pi u = \frac{\partial P}{\partial t} \left\{1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta}{\theta^2 - q^2c^2}\right\} + i \frac{\partial Q}{\partial t} \Sigma 4\pi e^2 n \frac{qc}{\theta^2 - q^2c^2}$$

$$4\pi v = \frac{\partial Q}{\partial t} \left\{1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta}{\theta^2 - q^2c^2}\right\} - i \frac{\partial P}{\partial t} \Sigma 4\pi e^2 n \frac{qc}{\theta^2 - q^2c^2}$$

$$4\pi w = \frac{\partial R}{\partial t} \left\{1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{1}{\theta}\right\}.$$

Сравненіе этихъ уравненій съ ур. (7) даетъ

$$n_x^2 = 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta}{\theta^2 - q^2c^2}$$

$$n_z^2 = 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{1}{\theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

$$\nu = \Sigma 4\pi e^2 n \frac{q^2 c}{\theta^2 - q^2c^2}$$

и обнаруживаетъ, что теорія электроновъ ведетъ какъ разъ къ тѣмъ же выраженіямъ для u, v, w, какъ и наша общая теорія. Такъ какъ

n_x, n_z, ν не имѣютъ простого физическаго смысла, то мы раздѣлимъ дѣйствительныя части отъ мнимыхъ.

Положимъ для краткости

$$a - mq^2 + qc = \theta_r, \quad a - mq^2 - qc = \theta_l; \quad \ldots \quad (44)$$

тогда

$$\frac{\theta}{\theta^2 - q^2c^2} = \frac{(\theta_r\theta_l + \lambda^2q^2)(a - mq^2)}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)} + \frac{1}{2}\lambda iq \frac{\theta_r^2 + \theta_l^2 + 2\lambda^2q^2}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)}$$

$$\frac{qc}{\theta^2 - q^2c^2} = qc \frac{\theta_r\theta_l - \lambda^2q^2}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)} + 2\lambda iq \frac{qc(a - mq^2)}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)}$$

и потому, припоминая ур. (6), имѣемъ при $a\text{-}mq^2 = \theta_0$

$$\left.\begin{aligned}
D_x &= 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{(\theta_r\theta_l + \lambda^2q^2)(a - mq^2)}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)} \\
\frac{4\pi}{k_x} &= \Sigma 2\pi e^2 n\lambda q^2 \frac{\theta_r^2 + \theta_l^2 + 2\lambda^2q^2}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)} \\
\sigma &= \Sigma 4\pi e^2 nq^2c \frac{\theta_r\theta_l - \lambda^2q^2}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)} \\
\frac{4\pi}{\rho} &= -\Sigma 8\pi e^2 n\lambda q^2c \frac{a - mq^2}{(\theta_r^2 + \lambda^2q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2q^2)} \\
D_z &= 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{a - mq^2}{\theta_0^2 + \lambda^2q^2} = D \\
\frac{4\pi}{k_z} &= \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\lambda q^2}{\theta_0^2 + \lambda^2q^2} = \frac{4\pi}{k}
\end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (45)$$

Какъ видимъ, теорія электроновъ въ измѣненномъ видѣ не указываетъ на измѣненіе D и k для направленія оси z при намагниченіи и съ этой стороны, значитъ, уступаетъ нашей общей теоріи. Въ то же время мы убѣждаемся, что теорія подтверждаетъ аналогію между величинами ρ и k; обѣ они обусловлены наличностью коэффиціента λ, характеризующаго собою электропроводимость среды; и ρ, и k становятся безконечно большими у непроводниковъ, гдѣ всѣ $\lambda = 0$. На величину σ проводимость тоже имѣетъ нѣкоторое вліяніе, но косвенное; σ не исчезаетъ и при $\lambda = 0$, а обращается въ величину $\Sigma 4\pi e^2 Nq^2c \frac{1}{\theta_r\theta_l}$. Это будетъ соотвѣтствовать случаю прозрачныхъ средъ. Если примемъ $c = -\frac{4\pi\mathfrak{J}}{V_0}\mathfrak{H}e$ и распространимъ суммованіе лишь на тѣ электроны, которые соотвѣтственное вліяніе магнитнаго поля испытываютъ, мы будемъ имѣть теорію явленій въ желѣзѣ, никкелѣ и кобальтѣ. Надо лишь замѣтить, что теорія электроновъ не полна и еще въ одномъ отношеніи; она не

вполнѣ объясняетъ измѣненіе сопротивленія *Fe*, *Ni*, *Co*, *Bi*, *Sb*, *Te* при намагниченіи, давая лишь увеличеніе сопротивленія (стаціонарные токи) по осямъ x, y, тогда какъ съ одной стороны, какъ уже сказано, измѣненіе наблюдается и по оси z, а съ другой по осямъ x, y наблюдается не только увеличеніе, но у магнитныхъ металловъ и уменьшеніе. Въ этомъ отношеніи теорія подлежитъ дальнѣйшему развитію.

26. Обращаемся къ средамъ съ избирательнымъ поглощеніемъ, т. е. главнымъ образомъ къ газамъ, гдѣ наблюдаются явленія Зеемана. Въ такомъ случаѣ помня, что

$$c = +\frac{e\mathfrak{H}}{V_0},$$

(точнѣе было бы взять $c = \frac{e\mu\mathfrak{H}}{V_0}$) имѣемъ, подставляя въ ур. (16) величины, данныя ур. (45) для аксіальнаго явленія и двухъ круговыхъ волнъ,

$$N_г^2 - K_г^2 = 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta_г}{\theta_г^2 + \lambda^2 q^2}, \quad 2N_г K_г = \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\lambda q}{\theta_г^2 + \lambda^2 q^2}$$

$$N_l^2 - K_l^2 = 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta_l}{\theta_l^2 + \lambda^2 q^2}, \quad 2N_l K_l = \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\lambda q}{\theta_l^2 + \lambda^2 q^2}$$

или, пользуясь уже знакомыми намъ упрощеніями для газовъ,

$$\left.\begin{aligned} N_г^2 &= 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta_г}{\theta_г^2 + \lambda^2 q^2}, \quad 2K_г q = \Sigma 4\pi e^2 n\lambda \frac{q^2}{\theta_г^2 + \lambda^2 q^2}, \\ N_l^2 &= 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta_l}{\theta_l^2 + \lambda^2 q^2}, \quad 2K_l q = \Sigma 4\pi e^2 n\lambda \frac{q^2}{\theta_l^2 + \lambda^2 q^2}, \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (46)$$

тогда какъ до намагниченія для естественнаго свѣта было

$$N^2 = 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \frac{\theta_0}{\theta_0^2 + \lambda^2 q^2}, \quad 2Kq = \Sigma 4\pi e^2 n\lambda \frac{q^2}{\theta_0^2 + \lambda^2 q^2} \quad . \quad . \quad (47)$$

Если линіи абсорбціи не слишкомъ близки одна къ другой, то газъ между ними можно разсматривать какъ совершенно прозрачный, т. е. считать здѣсь $K = 0$; тогда, разсматривая лишь окрестности одной какой либо линіи поглощенія, можемъ ограничиться лишь однимъ членомъ суммы въ выраженіяхъ для Kq. Тогда очевидно, что до намагниченія maximum Kq опредѣляется условіемъ

$$\frac{q^2}{\theta_0^2 + \lambda^2 q^2} = \max., \quad \theta_0 = 0, \quad a - mq_0^2 = 0,$$

тогда какъ въ магнитномъ полѣ maximum'ы поглощенія для двухъ круговыхъ волнъ будутъ соотвѣтствовать періодамъ $T_г$, T_l ($q_г$, q_l), такъ что

$$\frac{q^2}{\theta_r^2+\lambda^2 q^2} = \max., \ \theta_r = 0, \ a - mq_r^2 + q_r c = 0$$

$$\frac{q^2}{\theta_l^2+\lambda^2 q^2} = \max., \ \theta_l = 0, \ a - mq_l^2 + q_l c = 0.$$

Отсюда вычисляемъ легко

$$\begin{aligned} q_r &= +\frac{1}{2}\frac{c}{m} + \sqrt{q_0^2 + \frac{1}{4}\frac{c^2}{m^2}} \\ q_l &= -\frac{1}{2}\frac{c}{m} + \sqrt{q_0^2 + \frac{1}{4}\frac{c^2}{m^2}} \end{aligned} \quad . \ . \ . \ . \ (48)$$

т. е. при $c = \frac{e\mathfrak{H}}{V_0}$ какъ разъ тѣ же значенія q_r, q_l, какъ и въ элементарной теоріи явленія Зеемана.

Мы видимъ, что вліяніе магнитнаго поля довольно сложно; но если вспомнимъ, что $\frac{c}{m}$ есть очень малая величина сравнительно съ q_0, то мы можемъ пренебречь величинами $\frac{c^2}{m^2}$ сравнительно съ q^2_0. Тогда имѣемъ

$$q_r^2 = q_0^2 + \frac{c}{m} q_0, \ q_l^2 = q_0^2 - \frac{c}{m} q_0$$

или иначе

$$a - mq_r^2 + q_0 c = 0$$

$$a - mq_l^2 - q_0 c = 0;$$

полагая же

$$a + q_0 c = a_r, \ \ a - q_0 c = a_l, \ . \ . \ . \ . \ . \ (49)$$

получимъ

$$\theta_r = a_r - mq^2, \ \theta_l = a_l - mq^2 \ \ . \ . \ . \ . \ . \ (50)$$

Такимъ образомъ дѣйствіе магнитнаго поля дѣйствительно сводится къ простой замѣнѣ періодовъ поглощенія T_0 на T_r и T_l (q_0 на q_r, q_l), какъ это мы и принимали выше.

Теорія электроновъ, такимъ образомъ, вполнѣ подтверждаетъ всѣ сдѣланные нами ранѣе выводы, какъ относительно аксіальнаго явленія Зеемана, такъ и относительно магнитнаго вращенія плоскости поляризаціи свѣта въ газахъ.

27. Намъ остается разсмотрѣть явленія экваторіальныя. Для колебаній по осямъ x,y имѣемъ теперь по ур. (45):

$$N_x^2 - K_x^2 = 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \ \frac{(\theta_r\theta_l + \lambda^2 q^2)(a - mq^2)}{(\theta_r^2 + \lambda^2 q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2 q^2)}$$

$$2N_x K_x = \Sigma 2\pi e^2 n\lambda q \ \frac{\theta_r^2 + \theta_l^2 + 2\lambda^2 q^2}{(\theta_r^2 + \lambda^2 q^2)(\theta_l^2 + \lambda^2 q^2)},$$

а для колебаній по оси z будетъ

$$N_z^2 - K_z^2 = 1 + \Sigma 4\pi e^2 n \ \frac{\theta_0}{\theta_0^2 + \lambda^2 q^2}$$

$$2N_z K_z = \Sigma 4\pi e^2 n\lambda q \ \frac{1}{\theta_0^2 + \lambda^2 q^2}$$

и для газовъ можно пренебречь K_x^2 сравнительно съ N_x^2, K_z^2 сравнительно съ N_z^2 и принять $N_x = N_z = 1$ въ выраженіяхъ для $2N_xK_x$, $2N_zK_z$. Тогда

$$2K_xq = \frac{1}{2}\ \Sigma 4\pi e^2 n\lambda\ \frac{q^2}{\theta_r^2+\lambda^2q^2} + \frac{1}{2}\ \Sigma 4\pi e^2 n\lambda\ \frac{q^2}{\theta_l^2+\lambda^2q^2},$$

т. е. знакомое уже намъ соотношеніе

$$K_x = \frac{1}{2}(K_r + K_l).$$

Ограничиваясь опять однимъ членомъ суммы, мы имѣемъ

$$2K_xq = 2\pi e^2 n\lambda\left(\frac{q^2}{\theta_r^2+\lambda^2q^2} + \frac{q^2}{\theta_l^2+\lambda^2q^2}\right)$$

и maximum поглощенія опредѣлится условіемъ

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{q^2}{\theta_r^2+\lambda^2q^2} + \frac{q^2}{\theta_l^2+\lambda^2q^2}\right) = 0,$$

что даетъ

$$q(a+mq^2)\left\{\frac{\theta_r}{(\theta_r^2+\lambda^2q^2)^2} + \frac{\theta_l}{(\theta_l^2+\lambda^2q^2)^2}\right\} = 0.$$

Мы имѣемъ, такимъ образомъ, minimum поглощенія для $q=0$ и $q=\infty$, что и должно быть. Далѣе, приводя къ одному знаменателю, имѣемъ послѣ легкихъ преобразованій

$$(\theta_r+\theta_l)\{\theta_r\theta_l(\theta_r^2-\theta_r\theta_l+\theta_l^2)+\lambda^2q^2(2\theta_r\theta_l+\lambda^2q^2)\} = 0.$$

Если *вторая скобка не можетъ обратиться въ нуль*, то мы имѣемъ

$$\theta_r+\theta_l = 0,\ \theta_0 = 0,\ a - mq_0^2 = 0,$$

т. е. *maximum поглощенія тамъ же, гдѣ онъ былъ и до намагниченія*; если же скобка *можетъ* обращаться въ нуль, то величины q, это дѣлающія, даютъ maximum'ы поглощенія, а условіе $\theta_r+\theta_l=0$ въ этомъ случаѣ опредѣляетъ minimum абсорбціи.

Вводя вмѣсто θ_r, θ_l величину θ_0, переписываемъ скобку (послѣ простыхъ преобразованій)

$$\theta_0^4+2\theta_0^2q^2(\lambda^2+c^2)-q^4(3c^4+2\lambda^2c^2-\lambda^4) = 0,$$

откуда слѣдуетъ

$$\theta_0^2 = -q^2(c^2+\lambda^2)+2q^2c\sqrt{c^2+\lambda^2}$$

(другой корень для θ_0^2 не годенъ, какъ отрицательный).

Это выраженіе можетъ давать искомые нами корни, лишь если

$$2q^2c^2\sqrt{c^2+\lambda^2} > q^2(c^2+\lambda^2),$$

$$c^2 > \frac{1}{3}\lambda^2.$$

Когда же $c^2 = \frac{1}{3}\lambda^2$, будетъ $\theta_0 = 0$.

Итакъ, при условіи

$$0 < c^2 \leqq \frac{1}{3}\lambda^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

у насъ есть всего одинъ maximum поглощенія, именно тамъ, гдѣ онъ былъ и до намагниченія, и при томъ одновременно какъ для колебаній по осямъ x,y, такъ и для колебаній по оси z. Такъ какъ величина c перемѣнна и пропорціональна силѣ магнитнаго поля, то условіе (51) при достаточно слабомъ полѣ будетъ всегда возможно. Въ этомъ случаѣ можно сказать, что экваторіальнаго явленія Зеемана *нѣтъ вовсе*, тогда какъ аксіальное будетъ и при достаточно тонкихъ линіяхъ спектра можетъ быть наблюдаемъ и дуплетъ.

28. Только при такихъ силахъ поля, что

$$c^2 > \frac{1}{3}\lambda^2,$$

начинается экваторіальное явленіе, т. е. получаются *два maximum*'а поглощенія для почти вертикальныхъ колебаній, а между ними для періода T_0 minimum поглощенія ихъ, и maximum поглощенія для колебаній по оси z. Понятно, что раздвоеніе линій, какъ слабое, выразится снова лишь въ простомъ расширеніи спектральныхъ линій. Періоды поглощенія для крайнихъ линій экваторіальнаго триплета опредѣлятся соотношеніями

$$a - mq = \pm qc\sqrt{2\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{c^2}} - 1 - \frac{\lambda^2}{c^2}};$$

или, полагая для краткости

$$a - mq_1^2 = - q_1 cf$$
$$a - mq_2^2 = + q_2 cf,$$

видимъ, что уравненія для опредѣленія q_1, q_2 разнятся отъ ур. (48), опредѣляющихъ въ аксіальномъ явленіи q_r, q_l, лишь факторомъ f при c. Поэтому

$$q_1 = +\frac{1}{2}\frac{c}{m}f + \sqrt{q_0^2 + \frac{1}{4}\frac{c^2}{m^2}f^2}$$
$$q_2 = -\frac{1}{2}\frac{c}{m}f + \sqrt{q_0^2 + \frac{1}{4}\frac{c}{m}f^2},$$

при чемъ

$$0 < f < 1.$$

Такимъ образомъ, мы получили изъ теоріи электроновъ тотъ же результатъ относительно экваторіальнаго триплета Зеемана, какой мы

раньше вывели на основаніи общихъ соображеній. Конечно, какъ и слѣдовало ожидать, этотъ результатъ болѣе опредѣленъ въ количественномъ отношеніи. Во всякомъ случаѣ, насколько намъ извѣстно, это слѣдствіе теоріи обнаруживается впервые; точно такъ же оно на опытѣ еще не наблюдалось [1]). Замѣчено лишь, что явленіе экваторіальное труднѣе наблюдать, чѣмъ явленіе аксіальное, но это обстоятельство приписываютъ обыкновенно присутствію средней линіи триплета, и считаютъ, что $q_1 = q_r$, $q_2 = q_l$.

Если это соотношеніе въ предѣлахъ ошибокъ наблюденій въ опытахъ и подтверждалось, то это значитъ только, что у газовъ $\frac{\lambda^2}{c^2}$ очень мало.

29. Какой же результатъ всего нашего изслѣдованія? Мы видѣли, что теорія эолотропіи даетъ въ общихъ чертахъ полное объясненіе всего интересующаго насъ цикла магнитнооптическихъ явленій. Это, такъ сказать, теорія молярная, аналогичная т. н. оптикѣ монохроматическаго луча. Почему въ магнитномъ полѣ D переходитъ въ D_x и т. д., какимъ образомъ появляются члены съ σ и ρ, теорія не объясняетъ. Тѣмъ не менѣе, принимая въ расчетъ общія соображенія, даваемыя теоріей дисперсіи—любою,—мы получаемъ возможность разобраться и во многихъ деталяхъ явленій, даже до нѣкоторой степени количественно. Прямымъ дополненіемъ молярной теоріи является теорія дисперсіи, охватывающая и факты вліянія магнитизма на свѣторазсѣяніе. Наиболѣе надеждъ въ этомъ отношеніи даетъ теорія электроновъ, довольно однако несовершенная въ настоящемъ ея видѣ и несовершенная съ двухъ точекъ зрѣнія. Во первыхъ, она не объясняетъ вовсе, почему мѣняется D въ D_z, k въ k_z; она объясняетъ лишь появленіе членовъ съ факторами σ и ρ, да измѣненіе D въ D_x и k въ k_x, но и то для стаціонарныхъ токовъ теорія вовсѣхъ случаяхъ даетъ увеличеніе сопротивленія при намагниченіи, тогда какъ наблюдается и уменьшеніе. Даже то измѣненіе для D и k, какое даетъ теорія, не есть полное измѣненіе, потому что теорія не объясняетъ тѣхъ усложненій, какія наблюдаются у явленій Зеемана, какъ аксіальнаго, такъ и экваторіальнаго. Чтобы пополнить этотъ дефектъ, теоріи нужно глубже, внимательнѣе всмотрѣться въ движеніе электроновъ. Во всякомъ случаѣ весьма замѣчательно, что эта теорія одинаково даетъ отчетъ въ такихъ, на первый взглядъ при-

[1]) *Drude*, Lehrbuch der Optik, p. 407 находитъ $T_1 = T_r$, $T_2 = T_l$, потому что при вычисленіи періодовъ впередъ пренебрегаетъ величиной λ (h у него).

*

надлежащихъ совсѣмъ разнымъ областямъ, явленіяхъ, какъ напр. явленіе Керра и явленіе Зеемана.

Но намъ представляется теорія электроновъ несовершенной и съ другой точки зрѣнія. Эта теорія является комбинаціей представленій чисто механическихъ съ чисто электромагнитными. Всѣ молекулярные процессы сводятся теоріей къ механическому движенію электрическихъ зарядовъ, всѣ процессы въ эѳирѣ—къ чисто электромагнитнымъ процессамъ. Быть можетъ, какъ этого хочетъ, напр. В. Винъ (W. Wien), удастся освободиться даже отъ массы электрона, сведя ее на самоиндукцію. Мы будемъ тогда имѣть электромагнитную теорію механическихъ явленій. Но, какъ бы не были блестящи результаты такой «электрологизаціи» физики, мы думаемъ, что такая теорія можетъ имѣть значеніе лишь временнаго, вспомогательнаго аппарата. Мы глубоко убѣждены, что мыслящее человѣчество не успокоится на томъ, будто термины «электричество», «электрическій токъ» такъ же «понятны», какъ представленія механики; мыслящее человѣчество не успокоится, пока не найдетъ отвѣта на вопросъ, что «*механическое*» мы имѣемъ передъ собой, когда имѣемъ «электричество», и какъ бы не была прекрасна электромагнитная теорія эѳира, она должна быть замѣнена въ свое время настоящей «механикой эѳира», покоющейся на трехъ вѣчныхъ законахъ Ньютона. Это завѣщалъ намъ великій основатель современной оптики, какъ теоріи волненія, Гюйгенсъ (Huyghens), когда писалъ въ своемъ «Трактатѣ о свѣтѣ»: «Omnium effectuum naturalium causae concipiuntur per rationes mechanicas, nisi velimus omnem spem obijcere aliquid in physicis intelligendi»...

Казань, ноябрь 1901.

ОБЪ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХЪ ТОКАХЪ ВОЗДУХА.

Проф. Селима Лемстрёма [1]).

Введеніе.

Такъ какъ терминъ: «электрическій токъ воздуха» впервые вводится въ науку, то его слѣдуетъ точно опредѣлить. Электрическій токъ воздуха образуется каждый разъ, когда электрическая цѣпь прерывается слоемъ воздуха. Необходимо только, чтобы разность потенціаловъ на концахъ цѣпи была достаточно велика для обнаруженія этого тока. Упомянутый токъ обладаетъ особенностями, которыя до сихъ поръ не были извѣстны; но это одно не оправдывало бы введеніе новаго термина, если бы указанный токъ не игралъ въ природѣ важной роли. Поэтому мы считаемъ необходимымъ распространиться относительно этой роли и мотивировать введеніе новаго термина.

Много разъ, начиная съ 1868 года, принимая участіе въ шведской полярной экспедиціи во главѣ съ Норденшильдомъ, мы убѣждались, что сѣверныя сіянія производятся электрическими токами въ воздухѣ. У насъ явилась мысль неопровержимо доказать это. Первоначально мы пытались сдѣлать это въ 1871 году въ Энарѣ, а болѣе рѣшительно это выполнено нами въ международныхъ полярныхъ станціяхъ въ Соданкюлѣ и Култалѣ въ 1882—1884 гг.

Мы пользовались приборомъ съ остріями, названнымъ первоначально «appareil d'écoulement». Онъ состоитъ изъ проволоки, снабженной остріями на каждомъ полуметрѣ и навитой въ видѣ широкой спирали на деревянной подставкѣ, на которой она укрѣплялась при помощи изоляторовъ. Отъ этой проволоки съ остріями

[1]) Сообщено авторомъ на Съѣздѣ естествоиспытателей и врачей сѣверныхъ странъ въ Гельсингфорсѣ. Статья печатается въ переводѣ въ нашемъ журналѣ по желанію автора. *Ред.*

шла другая (изолированная) — къ гальванометру, противоположный конецъ котораго сообщался съ цинковой пластиной, зарытой въ землю.

Надъ этими приборами можно было вызывать свѣтъ (при наблюденіяхъ на вершинахъ горъ Лапландіи): онъ являлся въ видѣ высоко распространявшихся лучей, въ видѣ лучистыхъ пламенъ или въ видѣ струй, или еще въ видѣ размытыхъ пламенъ. Всегда изученіе посредствомъ спектроскопа давало характерную полосу сѣвернаго сіянія ($\lambda=5569$). Этимъ доказывалось, что сѣверное сіяніе производится электрическими токами въ воздухѣ.

Дальнѣйшій шагъ состоялъ въ измѣреніи этихъ токовъ, а также въ показаніи ихъ внутренней связи съ свѣтовыми явленіями при сѣверномъ сіяніи. Изслѣдованіе велось помощью прибора съ остріями, при чемъ въ цѣпь вводилась электродвижущая сила, величина которой была извѣстна (напр., элементъ Даніэля или Лекланшэ), указанный приборъ съ остріями, гальванометръ и цинковая пластина, зарытая въ землю. Направленіе электродвижущей силы попеременно мѣнялось.

Вычисленія производились по формулѣ

$$E=\frac{2L}{U'-U''}S'$$

Здѣсь E обозначаетъ электродвижущую силу электрическаго тока атмосферы, L — электродвижущую силу элемента, S' — отклоненіе, производимое токомъ атмосферы, U' — отсчетъ на скалѣ съ зеркаломъ при одинаковомъ направленіи токовъ, зивисящихъ отъ элемента и отъ атмосферы; U'' — отсчетъ при обратныхъ направленіяхъ этихъ токовъ. Спеціальное изученіе прибора съ остріями привело къ слѣдующимъ результатамъ.

a) Цѣпь (состоящая изъ указаннаго прибора, гальванометра и цинковой пластины, зарытой въ землю) оказывалась подобной обыкновенной цѣпи, составленной изъ металлическихъ проводниковъ. Главная часть ея сопротивленія принадлежала самому прибору съ остріями; величина сопротивленія мѣнялась съ метеорологическими условіями атмосферы (влажностью, давленіемъ и т. д.).

b) Два тождественныхъ прибора съ остріями, помѣщенные на одинаковой высотѣ, при соединеніи ихъ чрезъ гальванометръ даютъ въ немъ отклоненіе=нулю, т. е. уничтожаютъ вліяніе одинъ другого.

c) Дѣйствіе двухъ или нѣсколькихъ подобныхъ приборовъ, помѣщенныхъ на разныхъ высотахъ, равно суммѣ дѣйствій, измѣренныхъ отдѣльно.

d) Гальваническое сопротивленіе прибора съ остріями можетъ быть измѣрено обыкновенными способами, если только исключить вліяніе обстоятельствъ, измѣняющихъ его.

e) Сопротивленіе r двухъ приборовъ, соединенныхъ чрезъ гальванометръ, почти равно суммѣ $r'+r''$ сопротивленій r' и r'' цѣпей, составленныхъ изъ того и другого прибора, гальванометра и зарытой въ землю цинковой пластины.

f) Проводящая способность $\frac{1}{r}$ двухъ приборовъ, одновременно присоединенныхъ (параллельно) къ гальванометру и цинковой пластинѣ, равна суммѣ

$$\frac{1}{r'}+\frac{1}{r''}$$

величинъ $\frac{1}{r'}$ и $\frac{1}{r''}$, соотвѣтствующихъ случаямъ, когда только тотъ или другой приборъ соединенъ съ гальванометромъ и пластиной.

Эти наблюденія были возобновлены въ Гельсингфорсѣ въ 1899 году при помощи прибора съ остріями, установленнаго на крышѣ физической лабораторіи и надъ башней Николаевской церкви. Приборы, употреблявшіеся въ Лапландіи, занимали поверхность отъ 300 до 400 кв. метровъ съ 520 остріями и обладали сопротивленіемъ, сравнительно малымъ по отношенію къ сопротивленію малыхъ приборовъ (съ 80 остріями и поверхностью въ 6 кв. метровъ), служившихъ въ Гельсингфорсѣ. Сопротивленіе зависитъ не только отъ числа остріевъ, но и отъ поверхности, на которой они распредѣлены.

§ 2. Наблюденія, произведенныя въ теченіе года въ Соданкюлѣ и въ теченіе трехъ мѣсяцевъ въ Култалѣ, продолжались въ Гельсингфорсѣ въ различные дни, но особенно 26-го и 27-го іюня и 2-го—3-го іюля: въ эти дни наблюденія производились чрезъ каждыя 5 минутъ въ теченіе 24 часовъ. Одновременно производились наблюденія съ элетрометромъ.

Совокупность этихъ наблюденій привела къ слѣдующимъ результатамъ.

1. Не только въ полярныхъ странахъ, но и вездѣ въ воздухѣ существуетъ электрическій токъ, идущій сверху внизъ, но часто мѣняющій знакъ.

2. Напряженность этого тока и электродвижущая сила могутъ быть опредѣлены при помощи одного или нѣсколькихъ элементовъ Даніэля, помѣщенныхъ въ цѣпь, заключающихъ приборъ съ остріями, гальванометръ и зарытую въ землю пластину. Элементы надо ставить въ томъ и другомъ направленіи.

Въ Лапландіи, для болѣе удобнаго наблюденія свѣта подъ приборомъ съ остріями, мы расширяли этотъ приборъ, чтобы свѣтъ покрывалъ бо́льшую поверхность. Первое наблюденіе такого рода было произведено съ весьма малымъ приборомъ (поверхность 4 кв. метра) 16-го ноября 1871 года.

Мы натолкнулись тогда же на слѣдующее замѣчательное явленіе: характерная полоса сѣвернаго сіянія могла быть наблюдаема во всевозможныхъ направленіяхъ; наблюденія были повторены 11 лѣтъ спустя въ 1882—1884 гг. въ теченіе 16 вечеровъ. Въ тоже время произведены были опыты, которые исключаютъ всякую возможность объяснить указанное явленіе отраженіемъ и которые поэтому приводятъ къ заключенію, что электрическій токъ атмосферы дѣлаетъ самый воздухъ свѣтящимся.

3. Электродвижущая сила электрическаго тока воздуха можетъ быть опредѣлена путемъ сравненія съ извѣстной электродвижущей силой одного или нѣсколькихъ элементовъ Даніэля, вводимыхъ въ цѣпь въ томъ и другомъ направленіи.

Въ полярныхъ странахъ чрезвычайно рѣдко приходилось вводить болѣе одного элемента, но въ Гельсингфорсѣ весьма часто надо было пользоваться 50 элементами, спеціально приготовленными для этой цѣли.

4. Электрическій токъ атмосферы испытываетъ почти непрерывно измѣненія напряженности въ весьма широкихъ предѣлахъ. Изъ наблюденій оказывается, что эти измѣненія гораздо чаще въ Соданкюлѣ, чѣмъ въ Култалѣ, расположенной на 1°5′,5 сѣвернѣе. Здѣсь весьма вѣроятно проходитъ поясъ макимальныхъ сѣверныхъ сіяній: Соданкюла расположена на краю этого пояса; измѣненія тока, повидимому, возрастаютъ въ числѣ и напряженности по мѣрѣ приближенія къ краю пояса.

Вообще, повидимому, наблюденія показываютъ, что напряженность электрическаго тока атмосферы значительно возрастаетъ къ полярнымъ странамъ, тогда какъ электродвижущая сила убываетъ; причиною этого, по крайней мѣрѣ, отчасти, служитъ уменьшеніе сопротивленія воздуха.

5. Связь между токами и сѣвернымъ сіяніемъ весьма тѣсна: при этомъ сіяніи каждый разъ возрастаютъ измѣненія тока. Въ полярныхъ странахъ электродвижущія силы, производящія токъ въ атмосферѣ, весьма малы въ сравненіи съ потенціалами, измѣренными одновременно на электрометрѣ. Это наблюдается и южнѣе, хотя электродвижущая сила тамъ и больше. Электрометрическія

измѣренія не могутъ замѣнять наблюденій надъ приборомъ съ остріями.

Кривыя, изображающія измѣненія эликтродвижущей силы электрическаго тока атмосферы и кривыя потенціаловъ воздуха, одновременно измѣренныхъ на электрометрѣ, были построены для тѣхъ дней, которые были выше указаны. Эти кривыя позволили видѣть громадную разницу между двумя способами измѣреній. Въ общихъ чертахъ кривыя сходны, но въ деталяхъ представляютъ замѣчательныя различія (см. «Sur la mesure des courants électriques da l'athmosphère par des appareils à pointes» [1]).

§ 3. Наши свѣдѣнія объ атмосферномъ электричествѣ основаны на электрометрическихъ измѣреніяхъ, производимыхъ въ теченіе болѣе или менѣе продолжительнаго промежутка времени. При этомъ воздухъ считается за изоляторъ и воздушному электричеству приписывается статистическій характеръ, почему дѣло ограничивается только измѣреніемъ потенціала.

Что же мы можемъ узнать чрезъ это опредѣленіе потенціала въ какой-либо точкѣ, или, лучше сказать, въ какомъ либо участкѣ атмосферы? Только одно, а именно, слѣдующее: если данную область соединить съ землей чрезъ проводникъ, котораго сопротивленіе $=r$, то получится токъ, сила котораго

$$i = \frac{V - V_0}{r},$$

гдѣ V— измѣренный потенціалъ, V_0— потенціалъ земли; что будетъ по прикращеніи этого тока, мы не знаемъ.

Помощью прибора съ остріями мы, напротивъ, получаемъ измѣреніе напряженности тока, проходящаго чрезъ острія къ гальванометру и далѣе къ землѣ (а именно:

$$I = \frac{E}{S}$$

$E = V - V_0$ и S—сопротивленіе въ воздухѣ), т. е. напряженность тока, проходящаго въ каждый моментъ изъ атмосферы въ землю.

Мы оставляемъ въ сторонѣ всѣ поправки, которыя должны быть введены, но не представляются существенными.

Мы видимъ, что разница между двумя способами измѣреній велика и что они приводятъ къ совершенно различнымъ результатамъ. Можно было бы возразить, что электрическій токъ, измѣренный на приборѣ съ остріями, не представляетъ дѣйствитель-

[1]) Acta Societatis Scientiarum Fennicae T. XXIX, n. 8, 1900.

наго тока, проходящаго въ атмосферѣ. Это возраженіе было бы основательно, если бы поверхность земли была совершенно плоской; но, такъ какъ вездѣ существуютъ неровности и шероховатости, то токъ въ приборѣ становится почти совершенно одинаковымъ съ токомъ въ атмосферѣ.

Что касается сопротивленія воздуха, то оно зависитъ отъ его состава въ данныхъ условіяхъ: въ немъ есть кислородъ, азотъ, вода, угольная кислота и т. д. Между этими веществами наибольшая роль въ измѣненіяхъ сопротивленія принадлежитъ водѣ. Мы ограничимся здѣсь указаніемъ на фактъ, имѣющій очень важное значеніе. Вода, большею частью, находится въ атмосферѣ въ видѣ паровъ, но она также попадается и въ жидкомъ видѣ въ формѣ микроскопическихъ капель, совершенно прозрачныхъ. Въ этомъ-то состояніи вода и оказываетъ большое вліяніе на электрическое сопротивленіе. Опытъ показываетъ, что указанное состояніе воды въ воздухѣ встрѣчается далеко не рѣдко.

Вліяніе этого состоянія обнаруживается при измѣреніяхъ электрическаго тока въ атмосферѣ до и послѣ дождя. Когда влажность возрастаетъ, напряженность положительнаго тока ослабѣваетъ мало-по-малу до начала дождя и тогда токъ мѣняетъ направленіе на отрицательное, а послѣ того колеблется между широкими предѣлами (принимая какъ положительное, такъ и отрицательное направленіе). Послѣ прекращенія дождя, отрицательный токъ ослабѣваетъ до нуля, затѣмъ мѣняется въ положительный и медленно возрастаетъ.

§ 4. Мы желаемъ указать еще на два случая, въ которыхъ электрическій токъ атмосферы замѣтно сказывается. Во-первыхъ, упомянемъ о вліяніи его на измѣненія магнитныхъ элементовъ: вертикальный токъ сверху внизъ отклоняетъ магнитную стрѣлку къ востоку, когда токъ проходитъ сѣвернѣе ея, и къ западу въ противоположномъ случаѣ. Здѣсь остается еще вопросъ о центральной части того пространства, чрезъ которое токъ проходитъ—отклоненіе стрѣлки зависитъ отъ положенія этого центральнаго участка.

Во-вторыхъ, упомянемъ о дѣйствіи названнаго тока на растенія. Въ полярныхъ странахъ наблюдается чрезвычайное развитіе растительности въ теченіе короткаго лѣта; по различнымъ основаніямъ мы пришли къ убѣжденію, что причиною этого служитъ электрическій токъ отъ атмосферѣ.

По мѣрѣ производства опытовъ, въ которыхъ электрическій токъ получался искусственно надъ обширными полями (при чемъ

явленіе главнымъ образомъ сводилось на химическія и механическія дѣйствія этого тока), все болѣе и болѣе укрѣплялось убѣжденіе въ томъ, что этотъ токъ имѣетъ большое вліяніе на растительность.

§ 5. Мы старались привести основанія для введенія новаго термина, который мы ввели въ началѣ: «электрическій токъ въ атмосферѣ или въ воздухѣ». Равнымъ образомъ, въ силу тѣхъ же основаній мы пришли къ опытамъ искусственнаго произведенія этого тока и къ изученію его свойствъ. Наиболѣе важныя изъ нихъ могутъ быть указаны въ слѣд. пунктахъ.

a) Если электрическій токъ идетъ отъ острія, соединеннаго съ отрицательнымъ полюсомъ индуктивной машины, положительный полюсъ которой отведенъ къ землѣ, то онъ заставляетъ подыматься воду и соляные растворы по стѣнкамъ капиллярной трубки, находящейся подъ остріемъ и опущенной въ сосудъ съ жидкостью, въ свою очередь соединенный съ землей. Дѣйствіе сказывается на разстояніи 0,75 mtr.; оно пропорціонально времени и зависитъ отъ размѣровъ капиллярной трубки.

b) Электрическій токъ воздуха, когда онъ сходитъ съ остріевъ, производитъ химическія соединенія: озонъ, азотную и азотистую кислоты и, вѣроятно, амміакъ. Если это примѣнить къ растеніямъ, то мы увидимъ, что отрицательный токъ подымаетъ соки въ капиллярныхъ трубкахъ ихъ, а положительный не только производитъ названныя химическія соединенія, но еще, подобно отрицательному, вводитъ ихъ въ капиллярныя трубки.

c) Если токъ сходитъ съ острія, находящагося на верхнемъ концѣ проводника, нижній конецъ котораго соединенъ съ однимъ изъ полюсовъ электрической машины, при чемъ другой ея полюсъ отведенъ къ землѣ, и если центры шариковъ Лейдейскихъ банокъ расположены по сферической поверхности вокругъ острія, а внѣшнія обкладки отведены къ землѣ, то всѣ банки будутъ заряжены слѣдующимъ образомъ:

до одного и того же потенціала въ томъ случаѣ, когда центры шариковъ находятся на нижней полусферѣ подъ горизонтальной плоскостью, проходящею чрезъ остріе;

до неодинаковыхъ потенціаловъ, если центры лежатъ на верхней полусферѣ надъ упомянутой плоскостью. Потенціалы убываютъ до точекъ, распоженныхъ на 22°,5 отъ вертикальной линіи: тамъ они равны нулю.

Пусть r обозначаетъ радіусъ сферической поверхности, m—потен-

ціалъ у острія; на сферической поверхности потенціалъ долженъ быть равенъ

$$\frac{m}{r}$$

Послѣ того, какъ машина проработала около 5 минутъ, Лейденскія банки получаютъ потенціалы, разъ въ 5 или 6 превосходящіе теоретическую величину, если $r = 100$ сант.; при меньшихъ r разница еще больше.

Мы должны ограничиться изложеннымъ, оставляя до послѣдующихъ статей необходимыя детальныя свѣдѣнія.

Дѣйствія электрическаго тока воздуха такъ многочисленны и важны, что непрерывныя изслѣдованія по этому вопросу становятся все болѣе необходимыми. Наблюденія въ метеорологическихъ обсерваторіяхъ, снабженныхъ всѣми средствами для этого, должны быть организованы сначала съ цѣлью сравненія съ электрометрическими методами для изслѣдованія и критики самаго способа, а затѣмъ и совершенно независимо.

КЪ ТЕОРІИ ПЛОСКАГО КОНДЕНСАТОРА.

Н. Булгакова.

§ 1. Выводъ основной формулы.

Конденсаторъ состоитъ изъ двухъ тѣлъ. Пусть V_1 и V_2 ихъ потенціалы. Электрическая энергія равна

$$\frac{1}{2}\beta_{1,1}V_1^2 + \beta_{1,2}V_1V_2 + \frac{1}{2}\beta_{2,2}V_2^2 \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Если тѣла тождественны, то

$$\beta_{1,1} = \beta_{2,2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Заряды тѣлъ Q_1 и Q_2 опредѣлятся по формуламъ

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= \beta_{1,1}V_1 + \beta_{1,2}V_2 \\ Q_2 &= \beta_{1,2}V_1 + \beta_{1,1}V_2 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Положимъ, во-первыхъ,

$$V_1 = -V_2 = V_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Тогда

$$Q_1 = (\beta_{1,1} - \beta_{1,2})V_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

и

$$\frac{Q_1}{V_1 - V_2} = \frac{Q_1}{2V_0} = \frac{\beta_{1,1} - \beta_{1,2}}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Положимъ, во-вторыхъ,

$$V_1 = V_2 = V_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Тогда

$$Q_1 = Q_2 = (\beta_{1,1} + \beta_{1,2})V_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

и

$$\frac{2Q_1}{V_0} = 2(\beta_{1,1} + \beta_{1,2}) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Задача о конденсаторѣ состоитъ въ томъ, чтобы умѣть найти величины Q_1 и Q_2 по даннымъ V_1 и V_2. Эта задача будетъ рѣшена, если извѣстны величины $\beta_{1,1}$ и $\beta_{1,2}$ (послѣдняя, какъ извѣстно, отрицательная).

Но мы будемъ знать $\beta_{1,1}$ и $\beta_{1,2}$, если будемъ въ состоянiи найти Q_1 въ двухъ случаяхъ по формуламъ (5) и (8) сотвѣтственно предположенiямъ, выражаемымъ формулами (4) и (7). Такъ ставитъ вопросъ Кирхгофъ: онъ одинъ разъ опредѣляетъ зарядъ половины конденсатора для того случая, когда потенцiалы половинъ равны $+1$ и -1, а другой разъ для случая, когда обѣ половины доведены до общаго потенцiала $+1$.

Зная Q_1, изъ (5) и (8) мы опредѣлимъ $\beta_{1,1}-\beta_{1,2}$ и $\beta_{1,1}+\beta_{1,2}$ а отсюда найдемъ $\beta_{1,1}$ и $\beta_{1,2}$. Тогда и для всякаго случая будемъ знать Q_1 и Q_2 по формуламъ (3). Формула (6) выражаетъ электроемкость конденсатора для того частнаго случая, когда потенцiалы половинъ конденсатора равны и противоположны. Ниже мы даемъ разсчетъ этой величины для такого конденсатора, который по своей формѣ близко подходитъ къ плоскому конденсатору.

Основной прiемъ рѣшенiя будетъ тотъ самый, которымъ мы пользовались при разсчетѣ электроемкости вибратора А. С. Попова: на двухъ эллипсоидахъ вращенiя мы расположимъ равныя и противоположныя по знаку массы по тому закону, который выполнялся бы, если бы тотъ или другой эллипсоидъ былъ единственнымъ проводникомъ въ полѣ. Затѣмъ разсчитаемъ потенцiалъ всѣхъ этихъ фиктивныхъ массъ и построимъ двѣ изопотенцiальныя поверхности, вполнѣ окружающiя заданныя массы. Эти поверхности примемъ за поверхности двухъ частей конденсатора.

Заряды каждой изъ поверхностей равны суммѣ окруженныхъ ею массъ. Поверхности беремъ равныхъ, но обратныхъ по знаку потенцiаловъ: эти поверхности будутъ тождественны.

При вибраторѣ А. С. Попова основные эллипсоиды мы брали удлиненные; теперь же мы возьмемъ сплюснутые.

Для случая всякаго проводящаго эллипсоида, помѣщеннаго въ полѣ, не содержащемъ другихъ проводниковъ, мы дали выраженiе потенцiала V въ любой точкѣ поля

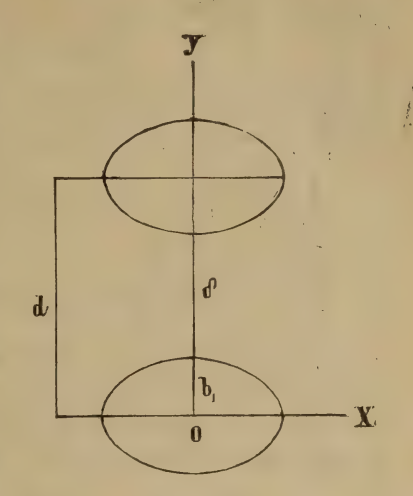
$$V = Q_0 \int_\lambda^\infty \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2-b^2)(\lambda^2-c^2)}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

гдѣ b и c два основные эксцентриситета, Q_0—зарядъ элипсоида. Для сплюснутаго эллипсоида вращенiя мы имѣемъ $b=0$ и

$$V = Q_0 \int_\lambda^\infty \frac{d\lambda}{\lambda\sqrt{\lambda^2-c^2}} = \frac{Q_0}{c} \; arc\operatorname{cosec} \frac{\lambda}{c} = Q_0 \; arc \sin \frac{c}{\lambda} \quad (10)$$

Поверхности равнаго потенціала представляютъ поверхности конфикальныхъ эллипсоидовъ.

Пусть дано два эллипсоида, при чемъ малыя оси ихъ лежатъ на одной прямой. Тогда возьмемъ какую либо-меридіанную плоскость: въ ней лежатъ два эллипса — сѣченія обоихъ эллипсоидовъ.



Черт. 1.

Вдоль по бо̀льшей оси одного изъ нихъ направимъ ось X, а вдоль по малой оси — ось Y. Разстояніе между параллельными линіями, содержащими большія оси эллипсовъ обозначимъ чрезъ d.

Проведемъ эллипсы, конфокальные съ тѣмъ и другимъ изъ основныхъ эллипсовъ. Тогда ихъ уравненія будутъ имѣть слѣдующій видъ:

$$\frac{x^2}{A_1^2} + \frac{y^2}{B_1^2} = 1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12_1)$$

$$\frac{x^2}{A_2^2} + \frac{(d-y)^2}{B_2^2} = 1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12_2)$$

При чемъ $\quad A_1^2 - B_1^2 = A_2^2 - B_2^2 = c^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$

Потенціалъ въ точкѣ пересѣченія двухъ эллипсовъ, на осн. форм. (10), выразится формулой

$$\frac{Q_0}{c}\, arc \sin \frac{c}{A_1} - \frac{Q_0}{c}\, arc \sin \frac{c}{A_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

Но на оси (13) имѣемъ

$$\cos\left(arc \sin \frac{c}{A_1}\right) = \frac{B_1}{A_1}$$

$$\cos\left(arc \sin \frac{c}{A_2}\right) = \frac{B_2}{A_2}$$

и вм. (14) мы получимъ (по формулѣ для Sin'а разности) слѣдующее выраженіе потенціала въ точкѣ пересѣченія эллипсовъ (12_1) и (12_2)

$$\frac{Q_0}{c}\, arc \sin \frac{c(B_2 - B_1)}{A_1 A_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (15)$$

Если за поверхность половины конденсатора взять такую изопотенціальную поверхность, которая проходитъ чрезъ конецъ малой оси b_1 основного эллипса, для котораго $B_2 = b_1 + \delta$ (гдѣ δ-разстояніе между центральными точками половинъ конденсатора, равное

разстоянію между ближайшими концами малыхъ полуосей основныхъ эллипсовъ), то форм. (15) даетъ выраженіе потенціала V_0 половины конденсатора

$$V_0 = \frac{Q_0}{c}\ arc \sin \frac{c\delta}{a_1 a_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Здѣсь a_1—большая ось основнаго эллипса и $a_2 = \sqrt{b_2^2 + c^2}$ Отсюда электроемкость конденсатора $\frac{Q_0}{2V_0}$ получится въ видѣ

$$\frac{c}{2 arc \sin \frac{c\delta}{a_1 a_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

§ 2. Построеніе изопотенціальной поверхности.

Меридіанное сѣченіе изопотенціальной поверхности можно построить на осн. слѣдующихъ соображеній.

Форм. (15) показываетъ, что уравненіе меридіаннаго сѣченія изопотенціальной поверхности имѣетъ видъ

$$\frac{B_2 - B_1}{A_1 A_2} = M = const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Обозначимъ $B_2 - B_1$ чрезъ Δ. Тогда $A_1^2 = B_1^2 + c^2$, $A_2^2 = (B_1 + \Delta)^2 + c^2$, и уравненіе (18) дастъ

$$\frac{\Delta^2}{(B_1^2 + c^2)\ [(B_1 + \Delta)^2 + c^2]} = M^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Задаемъ величину B_1: изъ (19) опредѣляемъ Δ, какъ корень уравненія 2 степени (при чемъ, при малой величинѣ M, только одинъ корень > 0, а другой надо отбросить). Далѣе по B_1 и Δ находимъ A_1 и A_2. Имѣя величины A_1, B_1, A_2, B_2 обращаемся къ уравненіямъ (11) и (12). Изъ нихъ находимъ

$$x^2 = A_1^2 - \frac{A_1^2 y^2}{B_1^2} = A_2^2 - \frac{A_2^2}{B_2^2}(y - d)^2 . \quad . \quad . \quad (20)$$

и отсюда

$$y^2\left(\frac{A_2^2}{B_2^2} - \frac{A_1^2}{B_1^2}\right) - \frac{2A_2^2}{B_2^2}dy + \frac{A_2^2}{B_2^2}d^2 - A_2^2 + A_1^2 = 0 \quad .. \quad (21)$$

Изъ (21) находимъ y, а изъ (20) по y находимъ x. (Уравненія (20) могутъ служить и для повѣрки, такъ какъ для x^2 имѣемъ два выраженія).

Для малыхъ значеній B_1 одно значеніе y численно больше B_1, и поэтому получается только одно годное значеніе y. Далѣе получаемъ для каждаго B_1 два значенія y. Наконецъ, для одного значенія B_1 корни уравненія (21) становятся равными, а для бóльшихъ значеній — мнимыми.

Указаннымъ пріемомъ получаемъ произвольное число точекъ на изопотенціальной кривой. На чертежѣ 2 мы даемъ эту кривую для слѣдующихъ величинъ:

$$c = 5d, \qquad \delta = 0{,}8d$$

Въ таблицѣ I даемъ значеніе координатъ x и y для ряда значеній $\frac{B_1}{d}$

I.

$\frac{B_1}{d}$	$\frac{x}{d}$	$\frac{y}{d}$	$\frac{B_1}{d}$	$\frac{x}{d}$	$\frac{y}{d}$
0,15	2,131	0,136	2,0	5,368	—0,160
0,2	2,829	0,165		0,595	—2,075
0,3	3,587	0,209	2,1	5,383	—0,256
0,4	4,010	0,240		0,744	—2,080
0,5	4,283	0,261	2,2	5,385	—0,370
0,6	4,475	0,275		1,633	—2,100
0,7	4,620	0,282	2,5	5,217	—0,898
0,8	4,733	0,284		3,430	—1,974
0,9	4,827	0,281	2,6	4,922	—1,266
1,0	4,906	0,272		4,184	—1,741
1,5	5,194	0,149	2,61	4,843	—1,338
				4,309	—1,684

Значеніямъ $\frac{B_1}{d}$, равнымъ и большимъ 2, отвѣчаютъ по двѣ точки изопотенціальной кривой.

Электроемкость конденсатора, сѣченіе котораго изображено на чертежѣ 2, равна

$$\frac{5d}{2 arc \sin \dfrac{5d . 0{,}8d}{d\sqrt{25{,}01} \,.\, d\sqrt{25{,}81}}}$$

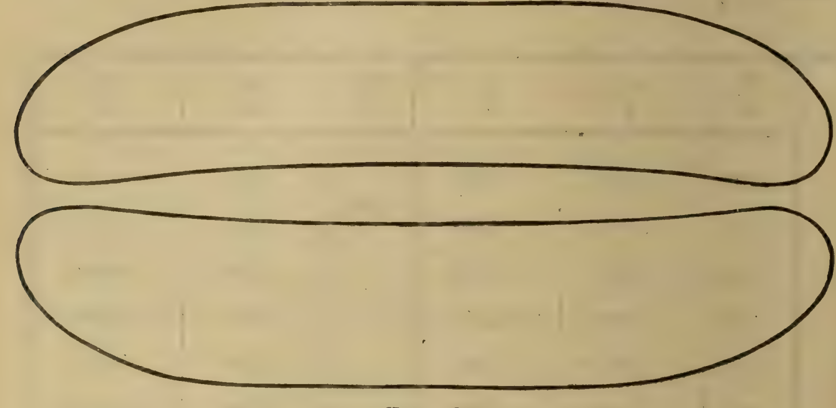
или

$$\frac{25\delta}{8 arc \sin 0{,}031488} = 19{,}766\delta.$$

На чертежахъ 3 и 4 мы даемъ изображенія частей сѣченія поверхности половины конденсатора для другого случая, при которомъ

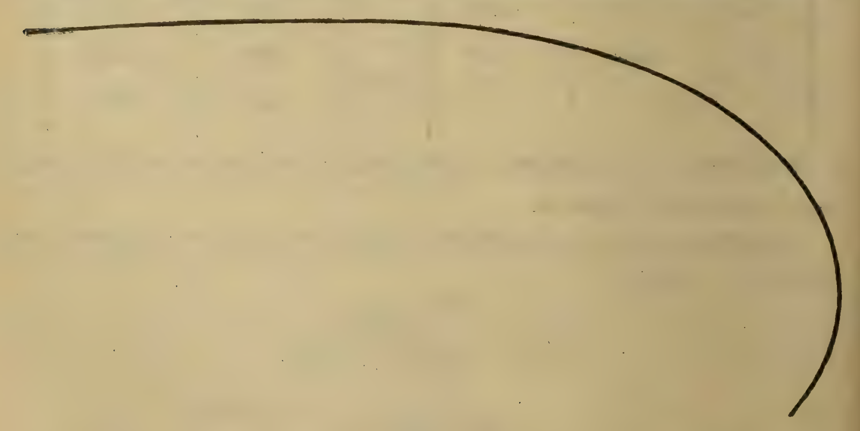
$$\frac{c}{d} = 100 \qquad \text{и} \qquad \delta = 0{,}8d$$

На чертежѣ 3 нѣтъ той части поверхности, которая обращена къ другой половинѣ: эта часть была бы изображена почти прямой линіей; на чертежѣ имѣется лишь изображеніе внѣшней части поверхности. Для того чтобы представить себѣ вѣрно, надо обратить вниманіе на то, что наиболѣе удаленная боковая часть поверхности



Черт. 2.

отвѣчаетъ абсциссѣ $= 108d$; толщина половины конденсатора въ срединѣ болѣе $49d$, разстояніе же δ центральныхъ точекъ внутреннихъ частей поверхности двухъ половинъ $= 0{,}8d$. Эти части однако сходятся вблизи переферіи на значительно болѣе близкія разстоя-



Черт. 3.

нія. На чертежѣ 4 дано изображеніе этой части около края. Лѣвая часть рисунка отвѣчаетъ абсциссѣ $99d$, а правая абсциссѣ $100{,}96d$; для точки, отвѣчающей величинѣ $B_1 = 5{,}0$, ордината $y = 0{,}451$, а для центральной точки $x = 0$, $y = 0{,}1d$. Здѣсь поверхности половинъ конденсатора весьма близко сходятся и наименьшее разстояніе между поверхно-

стями = очень близко 0,1d, такъ что центральная часть конденсатора находится влѣво на разстояніи въ 990 разъ большемъ этого наименьшаго разстоянія. Влѣво эти разстоянія увеличиваются, и въ центрѣ δ въ 8 разъ больше наименьшаго разстоянія. Если провести чрезъ лѣвую точку рисунка прямую къ центру (такъ что tang ея угла съ горизонтальной линіей $\frac{0{,}45 - 0{,}1}{99} = \frac{35}{9900}$), то эта прямая весьма близко совпадаетъ съ внутреннею частью меридіаннаго сѣченія изопотенціальной поверхности: конденсаторъ будетъ весьма близокъ къ плоскому, но на краяхъ его рѣзкіе выступы.

Въ таблицѣ II даемъ величины $\frac{B_1}{d}$, $\frac{x}{d}$, $\frac{y}{d}$

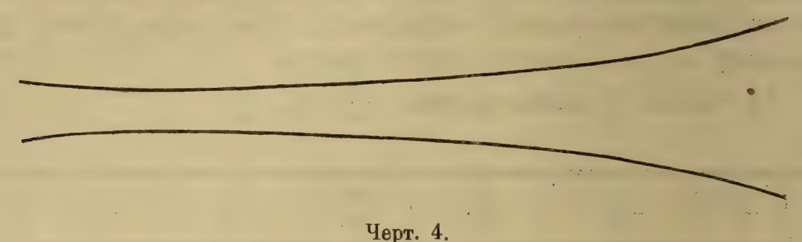
II.

$\frac{B_1}{d}$	$\frac{x}{d}$	$\frac{y}{d}$	$\frac{B_1}{d}$	$\frac{x}{d}$	$\frac{y}{d}$
3	98,973	0,438	20	101,974	0,215
3,5	99,260	0,443	25	103,014	0,882
4,0	99,447	0,450	30	104,190	1,914
5,0	99,720	0,451	35	105,550	3,046
6	99,988	0,448	40	106,675	5,515
7	100,050	0,441	45	107,718	8,433
8	100,177	0,429	50	108,260	12,487
9	100,300	0,412		13,290	49,645
10	100,423	0,390	52	108,232	14,515
12	100,679	0,330		30,003	50,123
14	100,960	0,244	54	107,930	16,915
16	101,270	0,128		41,690	50,235
18	101,619	0,021	56	107,205	19,934
				52,710	49,727
			58	105,925	23,230
				62,027	48,945
			60	103,164	27,955
				73,162	46,721
			61,5	93,894	36,918
				90,334	39,280

Правая часть таблицы II служитъ для построенія чертежа 3, а лѣвая для черт. 4.

Любопытно разсмотрѣть формулу (17) для случая, когда $\frac{d}{c}$ весьма малая величина.

Тогда и $\frac{\delta}{c}$ — весьма малая величина и отношенія $\frac{a_1}{c}$ и $\frac{a_2}{c}$ весьма близки къ 1.



Черт. 4.

Величина S — внутренней поверхности половины конденсатора весьма близка къ πc^2.

Формула (17) даетъ для электроемкости

$$\frac{c}{2 arc\text{Sin} \frac{\delta}{c}}$$

или

$$\frac{c^2}{2\delta}$$

Окончательно электроемкость конденсатора выражается формулой

$$\frac{S}{2\pi\delta}$$

и имѣетъ величину, вдвое большую той, которая дается формулой для плоскаго конденсатора.

Построеніе нами для второго случая разъясняетъ этотъ парадоксъ слѣд. образомъ: у краевъ внутреннія поверхности конденсатора весьма близко сходятся, чѣмъ онъ отличается отъ идеально плоскаго. Это сближеніе поверхностей ведетъ къ увеличенію электроемкости.

Мы привели второй случай спеціально для разъясненія парадокса; случай же, изображенный на черт. 2-мъ, можетъ имѣть и практическое значеніе.

Можно брать весьма разнообразныя условія. Въ частности можно взять $c = o$, т. е. два шара (или, что̀ то же, двѣ точки). Тогда, при большомъ разстояніи между центрами, внутреннія части поверхностей будутъ близки къ плоскости, но только обращены одна къ

другой выпуклостью, такъ что выступовъ не можетъ быть. Но въ такомъ случаѣ обѣ половины конденсатора будутъ имѣть очень большую толщину. Надо подбирать размѣры основныхъ величинъ, такъ, чтобы и толщина не была велика, и внутреннія части мало отличались бы отъ плоскости (и выступы, если они имѣются, были бы невелики). Случай, данный на черт. 2-мъ, въ достаточной мѣрѣ удовлетворяетъ всѣмъ условіямъ.

Что касается величины $\beta_{1,1} + \beta_{1,2}$, то она можетъ быть приблизительно оцѣнена: а именно, при одинаковомъ потенціалѣ V_0 обѣихъ половинъ величина $\frac{2Q}{V_0}$ должна быть меньше электроемкости тѣла, которое своею поверхностью цѣликомъ обхватываетъ обѣ половины конденсатора. Если мы можемъ подыскать такое тѣло, то его электроемкость будетъ больше величины

$$2\,(\beta_{1,1} + \beta_{1,2})\ \text{(ср. — форм. 9).}$$

О соотвѣтствіи между количествомъ электричества и энтропіей.

Н. А. Гезехуса.

На сходство между электрическимъ потенціаломъ и температурой уже давно обращено вниманіе. Посмотримъ теперь, какой тепловой величинѣ можно уподобить количество электричества?—

Раньше я показалъ [1]), что если бы тепловыя явленія изслѣдовались съ самаго начала такимъ же образомъ, какъ электрическія, если бы, напр., для такого изслѣдованія примѣнялся маленькій термоэлектрическій столбикъ или другой какой-нибудь небольшой дифференціальный термометръ, играющій роль электрическаго пробнаго шарика, то мы могли бы прійти, между прочимъ къ заключенію, что теплота находится только на наружной поверхности тѣла, а внутри тѣла теплоты нѣтъ, какова бы ни была его температура. Мы могли бы тогда построить новое ученіе о теплотѣ, отличное отъ того, которымъ мы въ настоящее время располагаемъ. У насъ явились бы тогда и новые термины. Подъ количествомъ теплоты, которое могло бы быть названо тогда *тепловымъ зарядомъ*, по аналогіи съ электрическимъ зарядомъ, мы бы подразумѣвали не то, что теперь. Но что же именно?

Отвѣтъ на этотъ вопросъ мы найдемъ въ изслѣдованіяхъ Н. П. Слугинова и О. Видебурга (O. Wiedeburg), двухъ талантливыхъ ученыхъ, безвременно скончавшихся.

Н. П. Слугиновъ [2]) показалъ именно, что *размѣрность температуры такая же, какъ электрическаго потенціала*, *а энтропіи, какъ количества электричества.*

Не приводя здѣсь самого вывода, а принявъ прямо, на основаніи установленной полной аналогіи между температурою и электриче-

---

[1]) Ж. Р. Физ. Хим. Общ. 1897. См. также «Основы электричества и магнитизма».

[2]) Ж. Р. Физ. Хим. Общ. 1884 г.

скимъ потенціаломъ, что размѣрность обѣихъ этихъ величинъ одна и та же, и именно по Жубену [1]) равна $[MT^{-2}]$, какъ и для энергіи единицы поверхности), мы для размѣрности энтропіи ($ds = dQ/\theta$) получимъ выраженіе $[S] = [L^2MT^{-2}.\ M^{-1}T^2] = [L^2]$, а такова, именно, въ упомянутой системѣ Жубена размѣрность количества электричества.

Итакъ, если электрическій потенціалъ соотвѣтствуетъ температурѣ, то электрическій зарядъ, а слѣдовательно, и *тепловой зарядъ*, должны соотвѣтствовать энтропіи.

Но, идя по пути сравненій дальше, мы наталкиваемся на законъ сохраненія электричества, а слѣдовательно, и на аналогичный законъ сохраненія тепловаго заряда; между тѣмъ, энтропія системы въ случаѣ необратимыхъ процессовъ не сохраняется постоянною.

Вотъ это противорѣчіе и устраняется изслѣдованіями Видебурга «о необратимыхъ процессахъ» [2]). Онъ вводитъ въ свои формулы особую величину M или S (Quantitätsgrösse—«Wärmeinhalt»), которая для термическихъ процессовъ вообще совпадаетъ съ энтропіей Клаузіуса въ случаѣ равновѣснаго состоянія; но величина эта, въ отличіе отъ энтропіи, подчиняется закону сохраненія. Я постараюсь здѣсь кстати изложить вкратцѣ и наипростѣйшимъ образомъ ходъ разсужденій Видебурга.

Въ предположеніи двухъ соприкасающихся тѣлъ, напр., какого-либо тѣла и окружающей его среды, мы можемъ сказать, что количество энергіи η, воспринятое въ единицу времени однимъ тѣломъ, должно равняться количеству энергіи, отданному въ то же время другимъ тѣломъ. Такимъ образомъ, получается первое основное уравненіе:

$$\text{I. } \eta_1 = -\eta_2 .$$

Общее выраженіе для $\eta = de/dt$ для необратимыхъ процессовъ, единственно и существующихъ въ дѣйствительности, Видебургъ находитъ слѣдующимъ образомъ. Въ ур. $de = i\ dM$, соотвѣтствующемъ всякому измѣненію энергіи, при чемъ i есть факторъ интенсивности (температура, эл. потенціалъ, или т. п.), а M факторъ экстенсивности или количественности (Helm), или емкости (Ostwald), Видебургъ полагаетъ, что вообще должно быть $i = J + W\ \frac{dM}{dt}$,

---

[1]) Joubin. J. de ph. 1896—97. См. также мою статью объ общей размѣрности эл. потенціала и пов. натяженія. Ж. Р. Х. О. 1900, а также «Основы эл. и магн.» стр. 293.

[2]) Wied. Ann. 1897. B. 61. S. 705; 62. S. 652; 1898. B. 64. 519.

а $de = JdM + W\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt$. При такомъ предположеніи, энергія de распадается на двѣ части; вторая изъ нихъ и обусловливаетъ необратимость измѣненія. И такъ, вставляя въ основное ур. I найденныя для η выраженія, мы получимъ

$$1)\ J_1 \frac{dM_1}{dt} + W_1\left(\frac{dM_1}{dt}\right)^2 = -\ J_2\ \frac{dM_2}{dt} - W_2\left(\frac{dM_2}{dt}\right)^2.$$

Второе основное условіе, выражающее сохраненіе или постоянство суммы количественныхъ факторовъ энергіи (законъ сохраненія электричества и т. д.), даетъ намъ уравненія

$$\text{II.}\ \ M_1 + M_2 = 0 \text{ или } \frac{dM_1}{dt} = -\frac{dM_2}{dt}.$$

Принявъ это во вниманіе, мы изъ равенства 1) прямо получимъ

$$2)\ J_2 - J_1 = (W_1 + W_2)\ \frac{dM_1}{dt} \text{ или } dM_1 = \frac{J_2 - J_1}{W_1 + W_2}\ dt.$$

Изъ этого ур. 2), между прочимъ, видно, что величины W_1 и W_2 соотвѣтствуютъ нѣкоторымъ *сопротивленіямъ*, т. к. при данной разности $J_2 - J_1$ скорость измѣненія состоянія тѣмъ меньше, чѣмъ больше $W_1 + W_2$.

Въ примѣненіи къ электрическому току ур. 2) даетъ $dm = i\ dt$, гдѣ m кол. эл., а i сила тока; выраженіе же для энергіи de въ этомъ случаѣ даетъ $de = Udm + W\left(\frac{dm}{dt}\right)^2 dt = U\,i\ dt + W\ i^2\ dt$. (Здѣсь U разность потенціаловъ въ мѣстѣ соприкосновенія двухъ тѣлъ).

Примѣнимъ теперь общія формулы къ термическимъ процессамъ.

Обозначивъ для этого случая количественный факторъ M черезъ S, а J черезъ θ (температура), мы получимъ изъ ур. 2)

$$dS_1 = \frac{1}{W_1 + W_2}\cdot(\theta_2 - \theta_1)\ dt,$$

уравненіе, соотвѣтствующее основному положенію Фурье для теплопроводности. Уравненіе же энергіи, въ которомъ вмѣсто e поставимъ Q, даетъ намъ

$$dQ = \theta_2 dS_1 - W_2\left(\frac{dS_1}{dt}\right)^2\ dt$$

(здѣсь было взято для η, причемъ $de = \eta dt$, второе выраженіе въ равенствѣ 1) и въ немъ dM_2 замѣнено черезъ $-dM_1$).

Изъ послѣдняго равенства вытекаетъ

$$dQ < \theta_2 dS_1,$$

т. е. Клаузіусовское второе основное положеніе механической теоріи теплоты въ примѣненіи къ необратимымъ явленіямъ.

(Что въ этомъ неравенствѣ должна быть взята, именно, температура среды, а не самаго тѣла, на это прямо указываютъ точные выводы Кирхгофа, К. Неймана и др.).

Равенство Видербурга, въ отличіе отъ неравенства Клаузіуса, можетъ быть признано *полнымъ выраженіемъ второго положенія термодинамики.* Если эту новую величину назвать также *энтропіей*, то съ новой точки зрѣнія оказывается что *«Энтропія* (W) *вселенной постоянна».* Энтропія (C) Клаузіуса есть только предѣльный, частный случай энтропіи (W) Видебурга.

Свои формулы Видебургъ прилагаетъ къ самымъ разнообразнымъ явленіямъ, между прочимъ, къ интересному и еще мало выясненному вопросу объ остаточной упругости или объ упругомъ послѣдѣйствіи, но для нашей цѣли достаточно того, что здѣсь уже изложено.

Припомнивъ теперь то, что было сказано въ началѣ статьи о «*тепловомъ зарядѣ*», мы убѣдимся, что величина эта какъ разъ соотвѣтствуетъ разсмотрѣнной только-что *энтропіи* (W).

Для характеристики ея можно еще прибавить, что подобно тому, какъ объ электрическомъ зарядѣ мы можемъ судить по произведенію изъ діэлектрической постоянной и потенціала на единицѣ разстоянія, такъ и тепловой зарядъ можно бы разсматривать, какъ произведеніе изъ нѣкотораго коэффиціента, зависящаго отъ свойствъ среды, и температуры на единицѣ разстоянія отъ теплового полюса или, въ частномъ случаѣ, отъ центра нагрѣтаго шара. При этомъ и теплоемкость вполнѣ соотвѣтствовала бы электроемкости; она не зависѣла бы отъ массы тѣла, а зависѣла бы, между прочимъ, отъ присутствія другихъ тѣлъ вблизи даннаго.

Было бы интересно, а, можетъ быть, и полезно, прослѣдить до конца аналогію между двумя родами явленій, разсматриваемыхъ съ одной точки зрѣнія, но дѣло это, довольно сложное и прямо не относится къ цѣли настоящей статьи.

Мы обратимъ наше вниманіе еще только на одно интересное совпаденіе.

Въ своемъ изслѣдованіи надъ электризаціей прикосновенія [1]) я подмѣтилъ нѣкоторую опредѣленную связь между разностями потенціаловъ и поверхностными натяженіями соприкасающихся жидкихъ или твердыхъ тѣлъ. (Здѣсь кстати замѣтимъ еще, что по-

---

[1]) Ж. Р. Ф. Х. Общ. 1899. Physik. Zeit. 1901.

верхностныя натяженія въ рядѣ соприкасающихся несмѣшивающихся жидкостей подчиняются закону, подобному закону Вольта относительно электрическихъ разностей соприкасающихся металловъ). Замѣчательно при этомъ, что поверхностное натяженіе составляетъ факторъ интенсивности относительно поверхностной энергіи [1]), такъ же, какъ потенціалъ относительно электрической энергіи, тогда какъ факторъ экстенсивности для поверхностной энергіи представляетъ величина поверхности. Въ самомъ дѣлѣ, представимъ себѣ, напримѣръ, двѣ части Ω_1 и Ω_2 поверхности, разграниченныя нѣкоторой линіей. Эта граница, въ случаѣ неодинаковости поверхностныхъ натяженій α_1 и α_2, смѣстится въ сторону бо́льшаго натяженія, при чемъ соотвѣтствующая поверхность и ея энергія уменьшатся. Такимъ образомъ энергія переходитъ, согласно закону интенсивности, отъ высшей къ низшей интенсивности. Величина поверхности играетъ въ этомъ случаѣ роль фактора экстенсивности, такъ какъ, насколько одна часть ея увеличится, настолько другая уменьшится. Итакъ, мы видимъ, что во всѣхъ разсмотрѣнныхъ трехъ случаяхъ, по упомянутой выше системѣ единицъ Joubin, всѣ три количественныхъ фактора имѣютъ одну и ту же размѣрность, именно, какъ электрическій, такъ и тепловой заряды имѣютъ размѣрность поверхности $[L^2]$, а всѣ три фактора интенсивности (эл. потенціалъ, температура и коэффиціентъ поверхностнаго натяженія) поэтому представляютъ общую размѣрность энергіи единицы поверхности (MT^{-2}).

Цѣль моей настоящей статьи, дополнить приведенные мною въ прежней статьѣ «Объ аналогіи между электрическими и тепловыми явленіями» доводы новымъ примѣромъ, я считаю, такимъ образомъ, достигнутою.

---

[1]) G. Helm. Die Energetik, стр. 287.



Иванъ Ивановичъ Боргманъ

Редакторъ физической части
журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества
1876—1902 г.

А. И. ВИЛЬБОРГЪ

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Гигрометръ, основанный на насыщеніи даннаго объема влажнаго воздуха водянымъ паромъ.

Н. А. Гезехуса.

Послѣ долгихъ, многолѣтнихъ попытокъ мнѣ удалось, наконецъ, при помощи многихъ лицъ устроить въ прошломъ году довольно простой и удобный *гигрометръ*, основанный на непосредственномъ измѣреніи увеличенія упругости водяного пара при достиженіи даннымъ объемомъ влажнаго воздуха состоянія насыщенія. По идеѣ этотъ способъ опредѣленія влажности, казалось бы, наиболѣе простой и прямой и долженъ бы навѣрное приходить въ голову съ давнихъ поръ многимъ лицамъ; между тѣмъ, примѣненіе его къ устройству гигрометра осуществилось только въ самое послѣднее время. Только въ прошломъ, именно, году появилось впервые описаніе такого «*Новаго гигрометра*» Сальвіони (E. Salvioni. См. J. de phys. 1901. № 12 и Beibl. 1902. № 4. 369). Навѣрное изобрѣтателю пришлось употребить, я знаю это теперь по опыту, не мало труда и хлопотъ прежде чѣмъ удалось ему устроить удовлетворившій его приборъ, состоящій изъ металлическаго сосуда съ манометромъ и съ приспособленіемъ для впрыскиванія въ него воды. Но нѣкоторыхъ недостатковъ въ приборѣ Сальвіони не удалось все-таки устранить. Главный недостатокъ тотъ, что насыщеніе водянымъ паромъ идетъ слишкомъ медленно. Кромѣ того, приборъ этотъ показываетъ на 0,1 мм. вообще больше, чѣмъ гигрометръ Реньо.

Въ сущности новый способъ представляетъ нѣкоторое подобіе съ способомъ Эдельмана. Оба они основаны на непосредственномъ измѣреніи упругости пара въ воздухѣ помощью манометра. Въ гигрометрѣ Эдельмана только вмѣсто воды, служащей для насыщенія воздуха водяными парами, вводится крѣпкая сѣрная кислота, осу-

шающая данный объемъ воздуха, что въ практическомъ отношенiи менѣе, разумѣется, удобно. Поэтому первому гигрометру, съ водою, слѣдовало бы отдать предпочтенiе передъ вторымъ приборомъ, съ сѣрной кислотой, если бы только удалось достигнуть достаточно быстраго насыщенiя водянымъ паромъ даннаго объема воздуха.

Мнѣ пришло въ голову лѣтъ 15 тому назадъ устроить гигрометръ съ водою, вмѣсто сѣрной кислоты, какъ у Эдельмана, и съ тѣхъ поръ я пытался на разные лады осуществить свою мысль. Но устроенные мною нѣсколько приборовъ различнаго вида не удовлетворяли меня. Каждый изъ нихъ обладалъ какимъ-нибудь особымъ недостаткомъ. Или просушка прибора оказывалась затруднительною (замкнутый сосудъ съ сложнымъ краномъ для введенiя наружнаго воздуха, для впуска воды и для высушиванiя), или насыщенiе шло слишкомъ медленно и т. п. Но на устроенномъ, наконецъ, механикомъ К. К. Петерманомъ въ прошломъ году гигрометрѣ и испытывавшемся между прочимъ гг. Георгiевскимъ, Петровскимъ и Изюмовымъ, можно, повидимому, остановиться.



Къ описанiю этого новаго гигрометра, изображеннаго на прилагаемомъ рисункѣ, мы теперь и обратимся.—Стеклянный широкiй стаканъ (8 см. въ поперечникѣ и 5 см. высоты), заключающiй въ себѣ 247 куб. см. испытуемаго влажнаго воздуха, устанавливается дномъ кверху на желѣзный столикъ съ круглымъ желобкомъ такимъ образомъ, чтобы края стакана помѣстились въ этотъ, смазанный саломъ, желобокъ. Приэтомъ стаканъ сверху нажимается рычагомъ съ пружиною. (Чтобы не нагрѣвать пальцами стакана, на него надѣто довольно широкое резиновое кольцо, а на дно снаружи положенъ тонкiй пробковый кружокъ). Черезъ середину дна стакана проходитъ металлическая, слегка коническая ось, оканчивающаяся наверху эбонитовой головкой, а внизу двумя наклонными металлическими крылышками. Это приспособленiе оказалось нужнымъ сдѣлать, между прочимъ, для размѣшиванiя постепенно увлажняющагося воздуха и для ускоренiя его насыщенiя. Для этой цѣли, вмѣстѣ съ тѣмъ, на

ось подвѣшивается еще листочекъ пропускной бумаги, которая, впитывая въ себя снизу воду, увеличиваетъ поверхность испаренія. Крылышки служатъ кромѣ того еще для сдвиганія тонкаго покровнаго стеклышка, служащаго крышкою для маленькаго цилиндрическаго сосудика, наполняемаго передъ опытомъ водою; сосудикъ этотъ кладется бокомъ на свинцовое блюдечко, находящееся на столикѣ внутри стакана, такъ что при поворачиваніи крылышекъ вода разливается по блюдечку.

Блюдечко было сдѣлано изъ свинца, а не изъ стекла, на томъ основаніи, что на свинцовой пластинкѣ легче можно было приладить невысокую трубку, назначеніе которой было двоякое: вопервыхъ, она окружала другую трубку, проходящую сквозь желѣзный столикъ и сообщающую внутреннее пространство, подъ стаканомъ, съ наружнымъ воздухомъ (снизу этой трубки имѣется кранъ, который запирается при началѣ опыта); вовторыхъ, она служила преградой для скольженія сосудика съ водою по дну блюдечка при поворачиваніи крыльевъ, которыя сдвигали при этомъ только одну крышку. Въ столикѣ подъ стаканомъ имѣется еще другое отверстіе, сообщающееся съ манометромъ, въ которомъ налито подкрашенное вазелиновое масло.

Самый опытъ опредѣленія упругости водяного пара въ воздухѣ или влажности производится въ слѣдующемъ порядкѣ: стаканъ снимается со столика, желобокъ котораго смазывается саломъ, и на блюдечко кладется надлежащимъ образомъ сосудикъ съ водою, закрытый квадратной тонкой стеклянной пластинкой. Послѣ этого стаканъ ставится на мѣсто, нажимается сверху пружиной и закрывается кранъ, сообщающій испытуемый воздухъ подъ стаканомъ съ наружнымъ пространствомъ. Если никакихъ измѣненій въ манометрѣ не замѣтно, то это служитъ признакомъ равенства температуръ воздуха и воды; тогда слѣдуетъ повернуть крылышки, такъ чтобы задѣть ими и сдвинуть крышку сосудика, вода изъ котораго при этомъ разольется по блюдечку и частью впитается бумажнымъ листкомъ, повѣшеннымъ на оси между крыльями. При медленномъ поворачиваніи взадъ и впередъ, исподволь, крыльевъ полное насыщеніе достигается довольно быстро: манометръ устанавливается окончательно уже минуты черезъ три или четыре. (Съ такою же быстротою происходитъ осушеніе воздуха помощью сѣрной кислоты).

Если измѣренную манометрическую высоту столба жидкости обозначимъ черезъ h', то упругость (выраженная высотою ртутнаго столба) пара, потребовавшагося для полнаго насыщенія даннаго

*

объема влажнаго воздуха, будетъ $e' = h' . \delta/\Delta$. (При чемъ δ и Δ плотности вазелиноваго масла и ртути). Искомая же упругость пара въ воздухѣ будетъ, слѣдовательно, равна $e = E - e'$, гдѣ E наибольшая упругость пара въ воздухѣ при его насыщенiи; она найдется для данной температуры воздуха изъ таблицъ.

Описанный гигрометръ пригоденъ и для непосредственнаго опредѣленiя e, т. е. упругости водяного пара въ воздухѣ, посредствомъ осушенiя воздуха сѣрной кислотой. Тогда $e = h . \delta/\Delta$.

Если одинъ опытъ произведенъ сейчасъ же вслѣдъ за другимъ, то одинъ изъ нихъ дастъ $e = h . \delta/\Delta$, а другой $e' = h' . \delta/\Delta$. Слѣдовательно мы имѣемъ въ этомъ случаѣ прямо и $E = e + e'$, а также получаемъ и относительную влажность $e/E = e/(e + e') = h/(h + h')$. Въ такомъ случаѣ, поэтому, для опредѣленiя относительной влажности нѣтъ надобности знать, ни температуры, ни плотности жидкости въ манометрѣ и не надо обращаться къ таблицамъ.

Для примѣра возьмемъ одно изъ наиболѣе удачныхъ, повидимому, наблюденiй, произведенныхъ Н. Н. Георгiевскимъ въ началѣ 1901 г.

I *Гигрометръ*. 1. (H_2SO_4) $h = 102$ мм., или $h_1 = 6{\cdot}46$ (по ртутн. манометру).
2. (H_2O) $h' = 157$ » или $h_1' = 16{\cdot}4$.
Отсюда влажность равняется $39{\cdot}4\%$.
II *Психрометръ*. Влажность $39{\cdot}5\%$; $h_1 = 6{\cdot}45$; $h_1' = 16{\cdot}4$.

Такое почти полное совпаденiе получилось, однако, случайно. Вообще же показанiя гигрометра оказывались нѣсколько меньшими, чѣмъ данныя психрометра, вслѣдствiе того, что при перемѣщенiи жидкости въ манометрѣ объемъ испытуемаго воздуха немного мѣняется. Выведенная изъ сравненiя результатовъ 20 двойныхъ опытовъ поправка для h составляетъ 6%. Нѣкоторое несоотвѣтствiе между h_1 и h_1', полученными по гигрометру и психрометру, зависѣло еще отъ того, что при разсчетѣ не принималось во вниманiе влiянiе температуры на плотность манометрической жидкости (вазелиноваго масла). Для уменьшенiя первой поправки слѣдовало бы взять болѣе тонкую манометрическую трубку. Но есть возможность, разумѣется, и вовсе ее исключить, если тѣмъ или другимъ способомъ приводить жидкость въ ближайшемъ къ резервуару колѣнѣ манометра къ одному и тому же уровню.

На относительную влажность $(h/(h + h'))$ оба указанныхъ обстоятельства не должны оказывать влiянiя, почему и результаты ея опредѣленiя по двумъ способамъ должны быть болѣе между собою согласны. Это на самомъ дѣлѣ и подтверждается, какъ показываетъ

между прочимъ, и приведенный примѣръ. Нѣкоторыя небольшія разности въ ту и другую сторону можно скорѣе приписать недостаткамъ психрометра, чѣмъ новому гигрометру, какъ объ этомъ можно было судить по нѣсколькимъ контрольнымъ опытамъ съ гигрометромъ Крова (Crova).

Что касается до значенія новаго прибора въ ряду другихъ, служащихъ для той же цѣли, то относительно этого можно замѣтить прежде всего, что такой гигрометръ долженъ имѣть полное право гражданства, онъ и непремѣнно долженъ былъ быть устроенъ, настолько идея его проста и непосредственна; надо удивляться даже, что онъ давнымъ давно не появился на свѣтъ. Между другими своими собратьями онъ долженъ занимать, во всякомъ случаѣ, не подчиненное положеніе; роль его, скорѣе, главенствующая, контрольная, такъ какъ онъ даетъ прямымъ путемъ то, что другими достигается побочными путями. Онъ кромѣ того, можетъ служить хорошимъ лекціоннымъ приборомъ, разъясняющимъ самую сущность дѣла.

Экспериментальное изслѣдованіе дѣйствія лучей радія на разрядный потенціалъ.

А. П. Грузинцева.

Введеніе. Когда была открыта [1]) особая радіація, испускаемая ураномъ и его соединеніями, то среди свойствъ этой радіаціи было подмѣчено ея дѣйствіе на электрическіе заряды. Оказалось, что подъ вліяніемъ лучей, испускаемыхъ препаратами урана, электрическіе заряды довольно быстро изчезаютъ съ заряженныхъ тѣлъ. Объясненіе этого факта оказалось возможнымъ видѣть въ томъ, что подъ вліяніемъ радіаціи урана воздухъ, окружающій заряженное тѣло, дѣлался въ извѣстной степени проводникомъ. Въ скоромъ времени послѣ открытія А. Беккереля, Шмидтъ [2]) въ Эрлангенѣ и г-жа Кюри [3]) въ Парижѣ открыли цѣлый рядъ тѣлъ, обладающихъ подобнымъ свойствомъ. Шмидтъ подмѣтилъ это свойство въ торіи и его соединеніяхъ и измѣрялъ величину зарядовъ, переносимыхъ воздухомъ подъ вліяніемъ такихъ тѣлъ, получившихъ впослѣдствіи отъ гг. Кюри названіе *радіоактивныхъ*. Пріемъ Шмидта въ сущности состоялъ въ употребленіи плоскаго конденсатора,—одна пластинка котораго покрытая слоемъ изучаемаго тѣла, соединялась съ электрометромъ Гальвакса, а другая въ видѣ проволочной сѣтки съ источникомъ электричества, дававшимъ заряды очень малые, до 560 вольтъ (1,87 абс. электростатическихъ единицъ). Г-жа Кюри, а потомъ она же съ г. Кюри и Дебіерномъ открыли затѣмъ совершенно новыя весьма сильныя радіоактивныя вещества, а именно полоній, радій и актиній. Гг. Кюри употребляли тоже методу плоскаго конденсатора, только съ источникомъ электричества со-

---

[1]) А. Беккерелемъ въ концѣ февраля 1896: C. R. t. 122, p. 420. Самъ Беккерель приписываетъ открытіе Невенгловскому въ Парижѣ.

[2]) Wied. Ann. Bd. 65, p. 141 (1898).

[3]) C. R. t. 126, p. 1101 (1898).

единялась пластинка (нижняя—въ ихъ установкѣ), покрытая слоемъ изучаемаго тѣла, растертаго въ очень мелкій порошокъ; верхняя пластинка соединялась съ электрометромъ и въ то же время могла быть соединена съ землей. Электрометръ компенсировался при помощи т. н. піэзо-электрическаго кварца. Переносимые заряды были крайне слабы. Наибольшая сила тока для окиси урана ($U_2\ O_5$) была лишь въ 2,6. 10^{-11} ампера, а для новыхъ радіоактивныхъ тѣлъ, найденныхъ ими, достигала до 8,3. 10^{-11} ампера, именно, для руды, полученной ими изъ Іоаннгеоргенштадта [1]).

Подобными опытами гг. Кюри, а затѣмъ и другіе ученые, напр. Рутерфордъ [2]), доказали, что подъ вліяніемъ радіацій радіоактивныхъ тѣлъ воздухъ дѣлается какъ-бы проводникомъ. Еще ранѣе покойнымъ Г. Герцемъ было подмѣчено одно явленіе, которое нынѣ возможно отнести къ той же причинѣ, а именно, Герцъ замѣтилъ, что подъ вліяніемъ ультрафіолетовыхъ лучей точно также теряются заряды, а, слѣдовательно, окружающій воздухъ дѣлается проводникомъ. Это дѣйствіе ультрафіолетовыхъ лучей, слѣдовательно, *понижаетъ*, можно сказать, *потенціалъ*, до котораго должно зарядить проводникъ, чтобы онъ разрядился въ видѣ искры въ ближайшій къ нему другой проводникъ. Это явленіе и наблюдалось Герцемъ въ его возбудителяхъ. Такимъ образомъ, и радіація радіоактивнаго тѣла, направленная въ слой воздуха между двумя шариками возбудителя или искромѣра, должна, сдѣлавъ этотъ слой проводникомъ (до извѣстной степени, разумѣется) понизить т. н. разрядный потенціалъ для того, чтобы перескочила искра. Другими словами, мы можемъ увеличить разстояніе между заряженными шариками (т. е. длину искроваго прорыва), чтобы перескочила искра при *томъ же потенціалѣ*.

Цѣль изслѣдованія. Это свойство лучей радіоактивныхъ тѣлъ, принадлежащее и ультрафіолетовымъ лучамъ, *понижать разрядный потенціалъ* или, что то же, *удлинять искровой прорывъ* въ особенно сильной степени принадлежитъ лучамъ радія (строго говоря, смѣси хлористаго барія и хлористаго радія, съ сильнымъ преобладаніемъ послѣдняго, такъ какъ радій еще не выдѣленъ). Многіе физики [3]) замѣчали это явленіе, но мнѣ неизвѣстно ни одной систематической работы по этому вопросу, кромѣ указанія Свинджедо (Swyngedaw)

---

[1]) Я привожу эти данныя по докладу г.г. Кюри, прочитанному на международномъ конгрессѣ физиковъ въ 1900 г. (Rapports, t. III p. 79, 1900 г.).

[2]) Philos. Mag. V. 47, p. 109 (1899).

[3]) Изъ русскихъ ученыхъ слѣдуетъ указать на проф. Н. Д. Пильчикова.

на неопубликованную работу Бипа [1]). Вотъ почему я и предпринялъ экспериментальное изслѣдованіе вліянія лучей радія на разрядный потенціалъ или, что то же, на длину искрового прорыва. Сверхъ того надо сказать, что при изученіи дѣйствій лучей радіоактивныхъ тѣлъ, въ частности радія, обыкновенно пользовались слабыми потенціалами, напримѣръ, до 800 (Рутерфордъ) вольтъ и только Свинджедо, да и то при изученіи дѣйствія на разрядъ ультрафіолетовыхъ лучей, доходилъ до потенціаловъ въ 20000 вольтъ или нѣсколько болѣе.

Задача, предпринятая мной, была для меня тѣмъ удобнѣе, что нѣсколько ранѣе я произвелъ рядъ измѣреній надъ длиной искрового прорыва при тѣхъ или другихъ потенціалахъ заряжаемыхъ шариковъ искромѣра съ цѣлью провѣрки количественной связи, найденной мною для разряднаго потенціла и длины искрового прорыва. Результаты этой работы еще неопубликованы, но это не будетъ имѣть вліянія на настоящую работу, которая вполнѣ независима отъ той.

Методъ изслѣдованія. Обдумывая методъ изслѣдованія, я остановился на слѣдующемъ, который мнѣ показался довольно надежнымъ.

Сущность метода состояла въ слѣдующемъ.

Подлѣ шариковъ искромѣра, соединеннаго съ одной стороны съ землей, а съ другой съ конденсаторомъ (лейденской баттареей), устанавливалась трубочка съ радіемъ.

Конденсаторъ заряжался отъ большой электрической машины Фосса съ 4-кругами, разъединялся отъ этой послѣдней, и шарики искромѣра сближались до проскакиванія искры; въ то же время наблюдался электрометръ, соединенный съ тѣмъ же конденсаторомъ. Такимъ образомъ, получали рядъ потенціаловъ и соотвѣтствующихъ длинъ искрового прорыва. Зная эти потенціалы и соотвѣтственныя длины этого искрового прорыва при *свободномъ искромѣрѣ*, возможно было заключить о характерѣ и величинѣ дѣйствія лучей радія на разрядный потенціалъ или длину искрового прорыва.

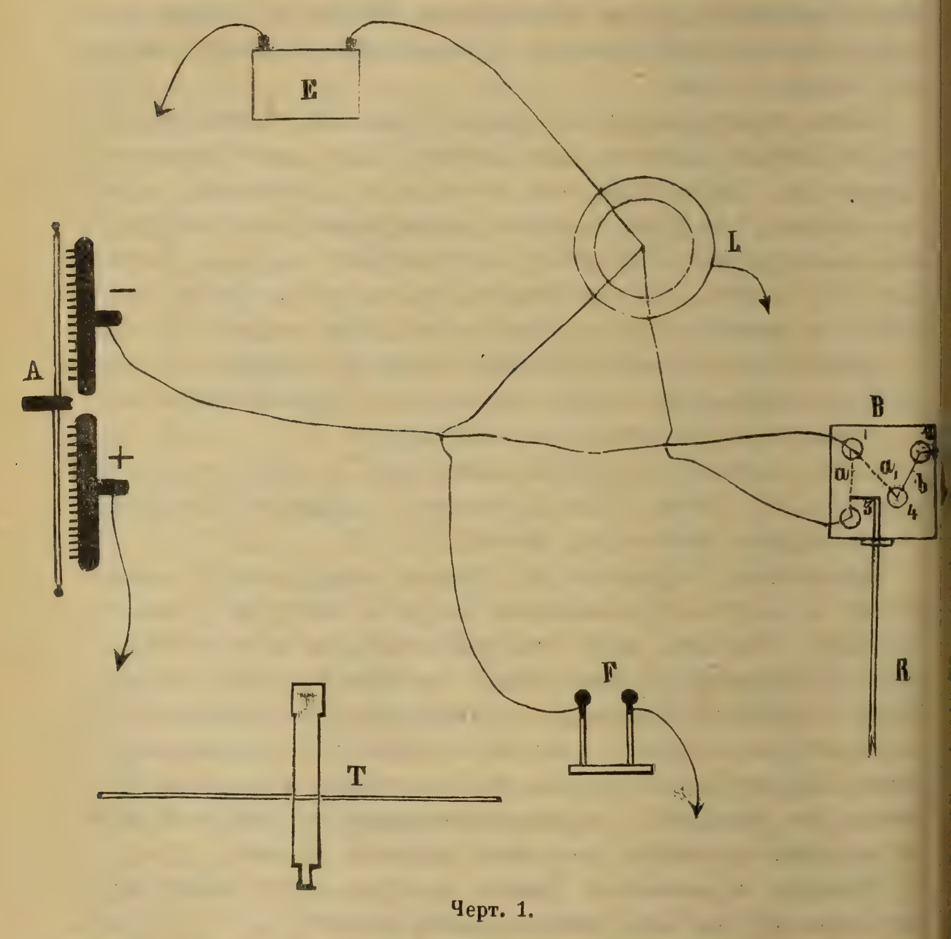
Приборы и установка. Таковъ принципъ моего методъ, осуществленъ-же онъ былъ нижеописаннымъ образомъ.

Отрицательный полюсъ машины Фосса (черт. 1) соединялся достаточно толстой проволокой съ чашечкой *1*, наполненной ртутью; положительный полюсъ отводился къ землѣ (соединялся съ газопроводомъ). Затѣмъ отъ лейденской баттареи *L*, а именно, отъ ея внутренней обкладки, шли такія же проволоки къ электрометру *E*, къ его

---

[1]) L'éclairage électrique, t. XI, p. 397 (1897).

подвижной части (см. ниже подробности устройства электрометра), подвижному шарику искромѣра *F* и къ чашечкѣ съ ртутью *3*. Внѣшняя обкладка лейденской баттареи, цинковый цилиндръ, окружающій электрометръ, второй подвижной шарикъ искромѣра и чашка *2* тоже съ ртутью соединялись съ землей, т. е. съ газопроводомъ комнаты, гдѣ производились наблюденія. Всѣ проволоки



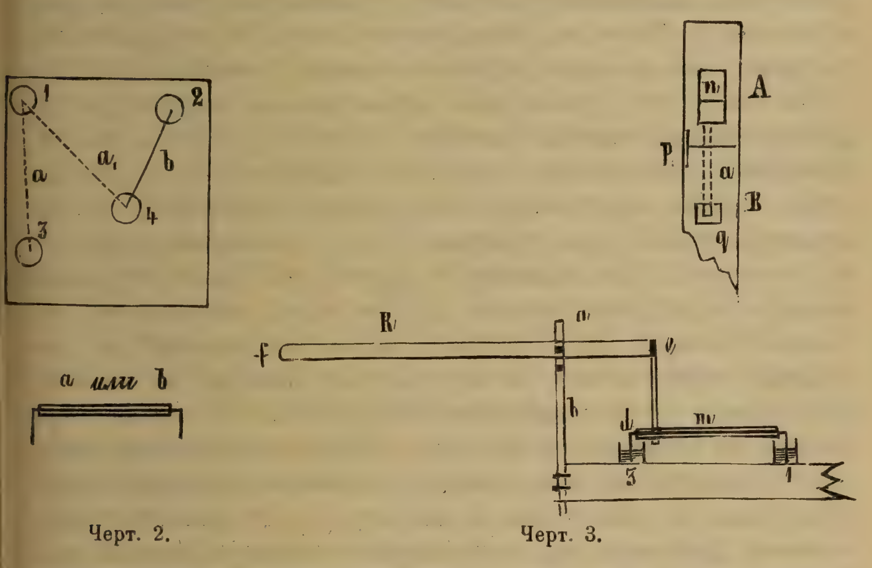
Черт. 1.

были тщательно изолированы, а именно, протянуты внутри толстостѣнныхъ каучуковыхъ трубокъ, которыя держали заряды отлично: никогда въ темнотѣ не замѣчались на нихъ свѣченія даже при очень высокихъ вольтажахъ (до 40000 вольтъ). Наше описаніе соединеній еще не закончено; намъ надо описать соединенія чашечекъ съ ртутью: *1*, *2*, *3* и *4*.

Эти четыре довольно глубокія стеклянныя чашечки или лучше

стаканчики размѣщались на толстой распредѣлительной доскѣ *B* (42 × 42 см.²), привинченной къ большому столу, на которомъ помѣщались сверхъ, того, лейденская баттарея и искромѣръ (черт. 2).

Чашечки 1 и 2 были сдѣланы изъ толстой трубки внутренняго діаметра въ 1,5 см., а 3 и 4 были глубокіе стаканчики въ 3 см. діаметромъ. Въ распредѣлительной доскѣ были просверлены цилиндрическія углубленія, въ которыя и вставлялись при помощи парафина всѣ чашечки, кромѣ того и на дно ихъ наливался расплавленный парафинъ, а затѣмъ до извѣстной высоты—ртуть. Чашечки *2* и *4* навсегда соединялись мѣдной проволокой, изогнутой, какъ показываетъчерт. 2, *m*. Проволоки эти были предварительно вмастичены



Черт. 2. Черт. 3.

въ толстостѣнную стеклянную трубку, а на небольшіе выдающіеся концы натянуты толстыя каучуковыя трубки, такъ что металлически-свободными оказались лишь концы, погружаемые въ ртуть чашечекъ. Чашечка 1, соединенная всегда съ отрицательнымъ полюсомъ электрической машины, могла попеременно соединяться проводникомъ или съ чашечкой *3*, соединенной съ лейденской баттареей или съ чашечкой *4*, соединенной съ землей. Это попеременное соединеніе производилось при помощи особаго приспособленія, состоявшаго изъ проволоки, подобной *m* и рычага, перемѣщающаго конецъ ея изъ чашечки *3* въ *4*. Этотъ рычагъ или все приспособленіе представляетъ существенную часть моей установки и я его опишу подробно.

Къ краю стола (черт. 3) привинчивалась деревянная планка,

шириной въ 3,4 см., толщиной въ 1,7 см. и длиной въ 17 см.; надъ ней при помощи вертикальной металлической оси, пропущеной внутрь стержня на 8 см., могла поворачиваться небольшая деревянная же планка въ 5 см. высотой, но той же ширины и толщины.

Въ этой планкѣ *a* прорѣзано сквозное отверстіе, черезъ которое пропускался деревянный рычагъ *fc* въ 51 см. и насаживался въ ней въ разстояніи 12 см. отъ конца *c* на горизонтальную металлическую ось, около которой и могъ вращаться въ вертикальной плоскости, т. е. могъ подниматься вверхъ и спускаться внизъ, но только въ опредѣленныхъ предѣлахъ, обусловленныхъ толщиной планочки *a*, длиной загнутаго конца проволоки *m* и высотой края стаканчиковъ *3* и *4*, въ которые этотъ конецъ *m* погружался, въ то время какъ его другой конецъ постоянно оставался въ чашечкѣ *1*. Къ концу этого рычага въ *c* привинчивалась наглухо, направленная внизъ, эбонитовая пластинка *cd* длиной въ 8,5 см., оканчивающаяся двумя тонкими колечками, надѣтыми одно въ другое; сквозь нижнее колечко пропускался конецъ проволоки *m*. Такимъ образомъ, двигая конецъ рычага *f* внизъ, мы вынимали кончикъ *m* изъ чашечки *3*, а поднимая его кверху, мы снова погружали кончикъ *m* въ ртуть чашечки 3. Если теперь при вынутомъ изъ чашечки кончикѣ *m* повернули-бы около вертикальной оси всю верхнюю планку *a* или *A* (черт. 3, сбоку) вправо, если смотрѣть вдоль рычага *fc*, то стержень *m* повернулся бы около точки упора второго его конца въ дно чашечки *1* вправо на нѣкоторый уголъ, причемъ передній кончикъ стержня *m* продвинулся бы вдоль колечка. Прикрѣпивъ къ большой планкѣ задержку въ видѣ маленькой металлической пластинки, мы тѣмъ самымъ ограничимъ вращеніе планочки *A* и, слѣдовательно, поворотъ конца *m*. Приподнявъ затѣмъ конецъ *f* рычага, мы спустимъ тѣмъ самымъ кончикъ *m* и онъ тогда какъ разъ попадетъ въ чашечку *4*, отстоящую отъ *3* на 15 см., а отъ 1-ой на 30 см., причемъ, понятно, и чашечка *3* была установлена отъ 1-ой тоже на 30 см. Если теперь обратимся къ черт. 1, то будетъ понятно, что дѣйствіемъ описаннаго рычага *R* мы можемъ: 1) соединить лейденскую баттарею съ электрической машиной, если стержень *m* находится въ положеніи *a* (черт. 1), и 2) разобщить нашу систему, т. е. лейденскую баттарею, электрометръ и неподвижный шарикъ искромѣра *F* отъ электрической машины, а эту послѣднюю замкнуть землей, если стержень *m* находится въ положеніи a_1. Благодаря задержкамъ при вращеніи

рычага около горизонтальной и вертикальной осей, мы можемъ, не смотря даже на рычагъ, сообщать систему съ источникомъ и разобщать, замыкая въ тоже время электрическую машину землей. Выгоды приспособленія, т. е. такого *размыкающаго рычага* очевидны и изъ всѣхъ извѣстныхъ мнѣ (напр. Пашена, Кауфмана и др.) приспособленій, придуманныхъ для подобныхъ цѣлей, предлагаемое нами оказалось на дѣлѣ вполнѣ практичнымъ и въ то же время крайне простымъ. Небольшія искры, появляющіяся при выниманіи кончика стержня *m* и опусканіи въ чашечки, никакого вліянія не имѣютъ, такъ какъ измѣренія, какъ ниже будетъ описано, производятся при установленномъ уже стержнѣ *m* или въ *3* или въ *4* чашечкѣ. Перейдемъ теперь къ описанію искромѣра и электрометра. Шарики искромѣра были латунные въ 2 см. діаметромъ; неподвижный соединялся съ лейденской баттареей, а подвижной, соединенный съ микрометромъ, назначеннымъ для измѣренія длины искрового прорыва (до 2 см.), отводился къ землѣ при помощи не проволоки, а гибкаго изолированнаго шнура, какіе обыкновенно употребляютъ для электрическихъ проводовъ въ телефонахъ, переносныхъ электрическихъ лампахъ и т. п. Это дѣлалось съ цѣлью уменьшить до незамѣтной величины *пружинящее* вліяніе проволоки на подвижной шарикъ искромѣра. Надо, впрочемъ, сказать, что въ первоначальныхъ нашихъ опытахъ мы употребляли другой искромѣръ съ микрометромъ, дающимъ 0,01 мм., въ которомъ подвижной шарикъ перемѣщался независимо отъ проводника, соединяющаго его съ землей, и шарики этого микрометра были никкелированы. Первый микрометръ могъ давать 0,001 мм., но мы при разсчетахъ ограничивались 0,01 мм.

Электрометръ въ первоначальныхъ нашихъ опытахъ, произведенныхъ лѣтомъ и осенью прошлаго года, былъ квадрантный электрометръ (№ 393) Томсона, работы Уайта въ Глазговѣ, градуированный въ вольтахъ (до 10000 вольтъ); стрѣлка, двигающаяся около горизонтальной оси, уравновѣшивалась разными грузиками (ихъ было три: въ 28 мгр., 84 мгр. и въ 336 мгр.), такъ что одно дѣленіе циферблата электрометра давало 50, 100 или 200 вольтъ и тѣмъ самымъ мы могли измѣнять степень чувствительности прибора, смотря по величинѣ опредѣляемыхъ потенціалолъ. Этимъ электрометромъ, отчеты котораго приходилось получать непосредственно, мы пользовались пока не былъ изготовленъ заказанный нами, еще лѣтомъ прошлаго года, электрометръ по системѣ Ад. Гейдвейлера, оказавшійся очень удобнымъ, особенно для высокихъ вольтажей

(до 40000 или даже 60000 вольтъ). Этотъ электрометръ подробно описанъ Гейдвейлеромъ въ «Zeitschrift für Instrumentenkunde», за 1892 годъ (12 Jahrgang, p. 377) и оказался на практикѣ дѣйствительно обладающимъ тѣми важными качествами, какія ему приписывалъ самъ авторъ; самыя важныя его достоинства, какъ мы лично убѣдились, это постоянство переводнаго (на вольты или, лучше и проще, на абсолютныя электростатическія единицы) множителя, постоянство нуля и быстрое затуханіе качаній. Можно только поставить ему въ упрекъ способъ прикрѣпленія зеркальца и необходимость сравненія съ абсолютнымъ электрометромъ. Но первый недостатокъ, а именно, что стеклянный стережнь, на которымъ прикрѣпляется зеркальцо, имѣетъ слегка коническую форму, а потому зеркальце можетъ скользить внизъ, этотъ недостатокъ устраняется перемѣной стекляннаго стержня или употребленіемъ кусочка воска.

Въ электрометрѣ подвижная система, состоящая изъ тяжелаго шарика, къ которому прикрѣплены два другихъ, меньшихъ, на изогнутыхъ стержняхъ (все вѣситъ около 172 гр.) подвѣшена на бифилярѣ и такихъ бифиляровъ при электрометрѣ два; проволоки одного, болѣе чувствительнаго, отстоятъ на разстояніи 1,4 см., а другого 2,8 см. Успокоитель (стеклянная пластинка) $7{,}4 \times 5$ см.^{2} погружался сначала (при бифилярѣ № 1) въ вазелиновомъ маслѣ, а потомъ въ маковомъ и я убѣдился, что послѣднее выгоднѣе употреблять, такъ какъ при немъ совершеннѣе затухаютъ колебанія электрометра. Отклоненія наблюдались трубой со шкалой, поставленнной на разстояніи 220 см. отъ зеркальца. Самъ электрометръ былъ окруженъ цинковымъ цилиндромъ, отведеннымъ въ землю и имѣющимъ спереди небольшой прорѣзъ для наблюденія заркальца, и уставленъ былъ на каменной кладкѣ лабораторіи.

Опредѣленіе постоянной электрометра. Если отклоненіе отсчитанное на шкалѣ, было n ея дѣленій, а потенціалъ, до котораго заряжался электрометръ, V, то, называя R переводный множитель, имѣли бы соотношеніе:

$$V = R\sqrt{n}. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Количество R зависитъ лишь отъ самого электрометра и должно быть предварительно опредѣлено изъ опыта. Съ этой цѣлью зарядъ лейденской баттареи сообщался электрометру Гейдвейлера и другому, именно абсолютному электрометру Томсонъ-Кирхгоффа для высокихъ потенціаловъ. Подвижной дискъ этого послѣдняго вѣсилъ около 485 гр. и былъ окруженъ предохранительнымъ кольцомъ. Размѣры

его частей были слѣдующіе. Діаметръ подвижного диска 12 см., ширина предохранительнаго кольца 5,8 см., его внѣшній діаметръ 24 см., діаметръ неподвижнаго диска 20 см.; толщина всѣхъ дисковъ 0,466 см. Извѣстно, что для такого электрометра связь между потенціаломъ V, до котораго заряжался нижній (верхній—подвижной, отводился въ землю) дискъ и разстояніемъ между ними, D, выражается слѣдующей формулой: [1])

$$V = D\sqrt{\frac{8\pi gm}{S}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

гдѣ

$$S = \frac{\pi}{2}\left[r^2 + r_1^2 - \frac{a}{D+a}(r_1^2 - r^2)\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

и

$$a = 0{,}22.\ (r_1 - r).$$

Весьма приближенно S равно площади подвижного диска и кромѣ того здѣсь m масса, уравновѣшивающая притяженіе дисковъ, а g ускореніе силы тяжести въ мѣстѣ наблюденія. Въ случаѣ нашего электрометра:

$$r_1 - r = 0{,}2 \text{ см., т. е. } r_1 = 6{,}2 \text{ см.}$$

Слѣдовательно $a = 0{,}044$ и вторымъ членомъ въ выраженіи S можно пренебречь. Сравнивая (1) и (2), найдемъ:

$$R = D\sqrt{\frac{8\pi mg}{Sn}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

отсюда и найдемъ переводный множитель R. Для точнаго опредѣленія R диски устанавливались на разныхъ разстояніяхъ и заряжались они до разныхъ потенціаловъ. Проще было напередъ класть разновѣсъ въ 1, 2... грамма (у меня отъ 4 гр. до 20 гр.) и заряжать неподвижной дискъ до момента, когда стрѣлка вѣсовъ, къ которымъ подвѣшенъ подвижной дискъ, не начнетъ двигаться въ сторону перевѣса диска. Такимъ образомъ опредѣлялся рядъ значеніи n, соотвѣтствующій ряду значеній m, и по формулѣ (4) находилось R.

Такимъ образомъ для бифиляра № 1 (разстояніе между нитями 1,4 см.) получилось:

$$\frac{n}{m} = 6{,}26; \quad R_1 = 9{,}4378, \quad (lgR_1 = 0{,}97487)$$

въ случаѣ, когда успокоитель въ вазелиновомъ маслѣ и

$$\frac{n}{m} = 6{,}57; \quad R_1 = 9{,}2124, \quad (lgR_1 = 0{,}96437),$$

когда успокоитель былъ въ маковомъ маслѣ.

---

[1]) Maxwell. El. and Magn. I, p. 269.

Для бифиляра № 2 (разстояніе между нитями 2,8 см.) и въ случаѣ, когда успокоитель погруженъ былъ въ маковое масло, получилось:

$$\frac{n}{m} = 0{,}84;\ R_2 = 25{,}764,\ \ (lgR_2 = 1{,}41102).$$

Итакъ, теперь мы можемъ, по наблюденію отклоненій шкалы n, опредѣлять потенціалы въ абсолютныхъ единицахъ (электростатическихъ). Самыя значенія n не приводились, ибо я не бралъ n большихъ 250 дѣленій шкалы, а это при нашемъ разстояніи трубы (2,2 метра) не вводило существенной поправки.

Характеръ разряда. Скажемъ теперь нѣсколько словъ о характерѣ разряда. Мы брали лейденскую баттарею и проводники отъ нея къ электрометру и искромѣру такими, чтобы электроемкость конденсатора, самоиндукція и сопротивленіе проводниковъ удовлетворяли условіямъ *колебательнаго разряда.*

Въ первоначальной нашей установкѣ, когда мы употребляли квадрантный электрометръ Томсона для высокихъ вольтажей (до 10000 вольтъ), электроемкость лейденской баттареи (изъ 5-ти небольшихъ банокъ) была около 0,015 микрофарадъ, сопротивленіе проволокъ, ведущихъ къ искромѣру и электрометру, были соотвѣтственно 0,014 ома и 0,018 ома, коэффиціентъ самоиндукціи проволоки, ведущей къ искромѣру, вычисленный по формулѣ Пуанкарэ [1]), оказался равнымъ: 1234,6 см.

Такъ какъ условія колебательнаго разряда удовлетворены [2]), то для періода по извѣстной формулѣ Томсона: $T = \pi\sqrt{LC}$, находимъ:

$$T = 0{,}855.10^{-6} \text{ сек.}$$

Во второй нашей установкѣ, когда мы работали съ электрометромъ Гейдвейлера, соотвѣтственно имѣли: для электроемкости баттареи (7 банокъ) получилось 0,021 микрофарады, а для проводниковъ: къ искромѣру (длина 165 см.) 0,0062 омовъ и къ электрометру [3]) (длина 228 см.) 0,0085 омовъ. Коэффиціентъ самоиндукціи первой проволоки равнялся 1363,2 см. Отсюда разсчитываемъ для

$$T = 0{,}53.10.^{-6} \text{ сек.}$$

Значитъ, у насъ разрядъ былъ колебательный.

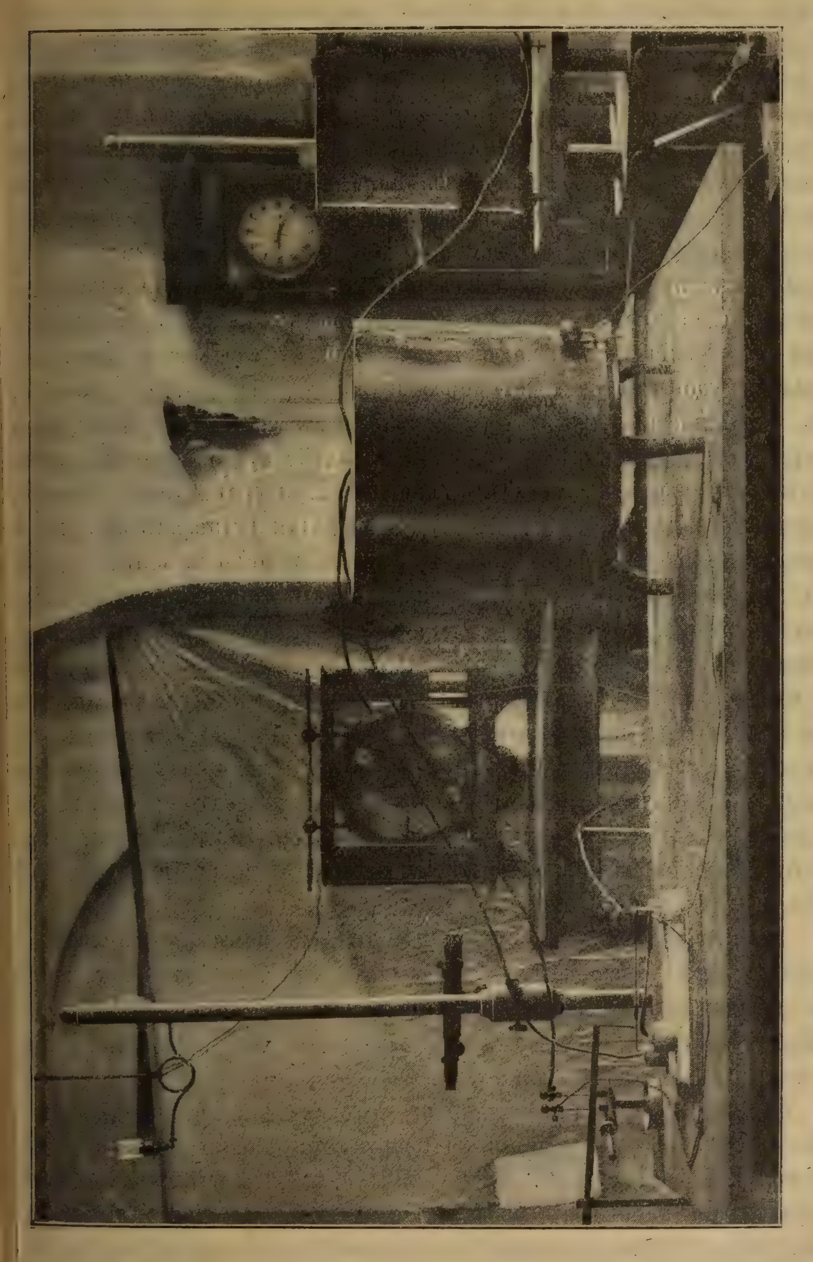
---

[1]) Oscillations électriques, p. 45.

[2]) А именно $w < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$, гдѣ w сопротивленіе, L коэф. самоиндукціи, а C электроемкость.

[3]) Почти равной длины проволоки были взяты съ особой цѣлью, не связанной, впрочемъ, съ настоящей работой.

Источникъ электричества и провода. При послѣдней установкѣ источникомъ электричества служила большая машина Фосса (а



раньше небольшая машина Вимсгёрста), стеклянный ящикъ который оплетенъ былъ тонкой проволокой, отведенной къ землѣ, и машина

помѣщалась на разстояніи около 4 метровъ отъ стола, гдѣ былъ установленъ искромѣръ. Всѣ проволоки сѣтки переплетались между собой и не замѣчалось (въ темнотѣ, разумѣется) на нихъ свѣченія, кромѣ небольшого участка (около 5 см. длиной) на верху вблизи одного изъ шаровъ, черезъ который пропускаются стержни разрядника машины; но затѣмъ этотъ участокъ проволоки былъ изолированъ и стержни разрядника совсѣмъ вынимались. Электродами машины служили поднимающіяся цилиндрическія трубочки внутри самаго ящика, и дверцы закрывались. Что касается изолировки остальныхъ частей установки, то и на ней нигдѣ я не видалъ свѣченія даже при очень высокихъ потенціалахъ, которыми я не пользовался (до 50000 вольтъ), когда въ искромѣрѣ искра перескакивала при разстояніяхъ, большихъ 2 см. Чтобы убѣдиться и днемъ, на сколько удовлетворительно держали заряды всѣ части установки, въ особенности электрометръ, я заряжалъ систему до извѣстнаго потенціала, разобщалъ ее съ машиной, дѣйствуя описаннымъ выше рычагомъ и затѣмъ слѣдилъ за шкалой. При сравнительно небольшихъ потенціалахъ (до 15000 примѣрно) я оставлялъ систему и затѣмъ наблюдалъ черезъ 30—40 минутъ и находилъ нить трубы на томъ-же дѣленіи. При болѣе значительныхъ потенціалахъ наблюдались потери, но крайне медленныя. Такъ, зарядивъ систему примѣрно до 30000 вольтъ (шкала давала 97 дѣл.), черезъ 20 минутъ я наблюдалъ 73 дѣл., такъ что примѣрно въ минуту шкала падала на 1 дѣленіе, а продолжительность наблюденія была нѣсколько секундъ. Да сверхъ того я нашелъ въ этотъ день, что изолирующая каучуковая трубка вблизи одного зажима сползла и тѣмъ самымъ обнажила проволоку на протяженіи 2—3 см. Затѣмъ, разумѣется, этотъ дефектъ установки былъ устраненъ и шкала падала на 66 дѣл. въ 1 часъ 28 минутъ.

Внѣшнія вліянія. Много способствовала держанію зарядовъ и значительная сухость воздуха той комнаты, гдѣ я работалъ. Влажность въ среднемъ была около 34%, не спускаясь (зимой) ниже 40%; лѣтомъ другое дѣло, влажность была около 60%; на тогда я работалъ съ малыми потенціалами.

Заканчивая описаніе установки, я долженъ прибавить два замѣчанія. Во избѣжаніе вліянія на искру тѣхъ фіолетовыхъ свѣченій, которыя наблюдаются въ лейденскихъ банкахъ при значительныхъ зарядахъ, я накрывалъ свою баттарею чернымъ картоннымъ цилиндромъ. Затѣмъ относительно вращенія электрической машины—иногда она вращалась маленькимъ электромоторомъ, а чаще слу-

жителемъ, и я всегда старался работать при умѣренной скорости, ибо на разрядный потенціалъ вліяетъ эта скорость, какъ замѣтилъ еще Яуманнъ. Но, надо сказать, что, согласно наблюденіемъ Свинджедо, при *статическихъ* разрядахъ въ противоположность *динамическимъ*, т. е., напримѣръ, отъ румкорфа, это вліяніе не особенно велико. Точно также я долженъ замѣтить относительно частой полировки шариковъ искромѣра, что окисленіе поверхности ихъ отъ перескакивающихъ искръ, т. е. то обстоятельство, что шарики коррозятся, не имѣетъ существеннаго вліянія на разрядный потенціалъ, какъ это замѣтилъ еще Гейдвейлеръ [1]), а затѣмъ подтвердилъ своими опытами Свинджедо [2]).

Способъ наблюденій. Перехожу теперь къ описанію производства самихъ наблюденій. Наблюденія начинались съ опредѣленія влажности, записывались показанія барометра и термометра. Влажность опредѣлялась психрометромъ Августа. Иногда записывался внѣшній видъ погоды, именно, когда день былъ сильно солнечной или пасмурный.

Самое наблюденіе начиналось съ опредѣленія нуля шкалы и нуля микрометра. Первое дѣлалось просто записью числа того дѣленія шкалы, которое покрывалось нитью трубы, и надо сказать, что этотъ нуль отличался постоянствомъ: онъ неизмѣнился за цѣлые часы наблюденій. Что же касается нуля микрометра, то онъ опредѣлялся чаще при помощи оптическаго явленія, а именно, смотря между шариками искромѣра при ихъ сближеніи на отдаленное окно, можно было замѣтить появленіе черной диффракціонной полосы, нѣсколько расширенной по линіи центровъ; это и можно было считать моментомъ соприкосновенія шариковъ, и тогда записывалось показаніе микрометра, что и давало его нуль. Въ подтвержденіе этого обстоятельства я опредѣлялъ моменты соприкосновенія шариковъ при помощи электрическаго звонка. Концы цѣпи, составленной изъ электромагнитнаго звонка и гальваническаго элемента, соединялись съ шариками искромѣра, которые затѣмъ сближались. Въ моментъ прикосновенія слышался звонокъ и въ то же время наблюдалась глазомъ упомянутая диффракціонная полоса. Иногда нуль микрометра опредѣлялся при помощи искръ; шарики сближались до тѣхъ поръ, пока не пропадали тѣ маленькія искры, которые перескакивали между ними при слабомъ вращеніи машины. Результаты получались

---

[1]) Wied. Ann. Bd. 48; p. 217.
[2]) L. c. p. 342 et 343

*

согласные. Самое полученіе искръ производилось по двумъ способамъ. Первый способъ, который я буду называть способомъ *свободнаго потенціала*, состоялъ въ томъ, что система заряжалась до потенціала, соотвѣтствующаго длинѣ искрового прорыва, нѣсколько меньшей той длины, на которую были раздвинуты шарики, затѣмъ, дѣйствуя размыкающимъ рычагомъ, я отдѣлялъ систему отъ машины (эту послѣднюю переставали въ то же время вертѣть) и, слѣдя глазомъ за шкалой, постепенно сближалъ шарики; когда искра проскивала, о чемъ докладывалъ наблюдателю слухъ, я записывалъ въ журналъ наблюденій сначала показанія шкалы (это показаніе электрометра), а затѣмъ показаніе микрометра при искромѣрѣ; микрометръ могъ давать на глазъ 0,002 мм., но достаточно было сотыхъ долей миллиметра. Такимъ путемъ получался рядъ длинъ искръ и показаній шкалы, идущихъ черезъ разные промежутки, хотя и небольшіе, а затѣмъ уже эти данныя можно было интерполировать, если бы понадобилось, или на потенціалы, или на длины искрового прорыва. Этотъ способъ требуетъ больше времени, чѣмъ второй, о которомъ мы сейчасъ будемъ говорить и который будемъ называть *способомъ свободной искры*. Этотъ послѣдній состоитъ въ томъ, что предварительно устанавливается искромѣръ на данное разстояніе, и затѣмъ послѣ проскакиванія искры я разобщалъ систему размыкающимъ рычагомъ и, записавъ показаніе электрометра, опредѣлялъ остаточный зарядъ конденсатора, который для высокихъ потенціаловъ былъ иногда достаточно великъ (напр., при 238 шкалы остаточный зарядъ происходилъ при 19 шкалы). Непосредственно, безъ опредѣленія остаточнаго заряда, потенціалы, получаемые по способу свободной искры *ниже* потенціаловъ, находимыхъ по первому способу. Для примѣра приведу наблюденіе 1-го сентября прошлаго года (съ первоначальной установкой; давленіе было 753 мм., влажность 57%, температура 18°).

Длина искры въ мм. . . .	0,87	1,11	1,68	1,77	1,88	2,28
По способу своб. потенц.	20,8	25,5	35,0	35,5	36,6	43,0
По способу своб. искры .	19,3	23,6	33,0	33,6	35,4	41,8
Разности	1,5	1,9	2,0	1,9	1,2	1,2

Показанія шкалы (1 дѣл. ея) здѣсь соотвѣтствуютъ $^2/_3$ абсол. электростатической единицы потенціаловъ.

Часть своихъ наблюденій, особенно въ началѣ, я производилъ по первому способу, а часть по второму.

Интерполированіе наблюденій. Много удобнѣе былъ этотъ вто-

рой способъ потому, что можно было получать параллельные ряды наблюденій и брать среднія, для перваго же способа среднія возможно было брать по интерполированіи, что требуетъ лишняго труда. Но прежде чѣмъ пользоваться интерполированными числами, надо убѣдиться, насколько близки къ истинѣ такіе результаты. Задача состояла въ слѣдующемъ. Опредѣлены для 2-хъ послѣдовательныхъ длинъ l_1 и l_2 искроваго прорыва разрядные потенціалы V_1 и V_2; требуется найти V для промежуточнаго значенія l $(l_1 < l < l_2)$. *Допуская* для небольшихъ промежутковъ значеній l *линейную зависимость* между V и l, имѣемъ:

$$V = a + bl.$$

Неизвѣстные коэффиціенты a и b можно исключить, если примѣнимъ это соотношеніе къ обоимъ наблюденіямъ; получаемъ:

$$V_1 = a + bl_1 \text{ и } V_2 = a + bl_2.$$

Изъ этихъ 3-хъ уравненій находимъ:

$$V = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{l_2 - l_1}(l - l_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Чтобы убѣдиться въ законности такого пріема для небольшихъ промежутковъ, т. е. для небольшихъ значеній $l_2 - l_1$, мы примѣнили первое соотношеніе къ вычисленію наблюденій 5-го іюля 1901 г. для значеній l отъ 0,6 мм. до 1,2 мм. Изъ четырехъ серій наблюденій мы вычислили по способу наименьшихъ квадратовъ (изъ 9-ти наблюденій) слѣдующую формулу:

$$V = 1{,}048 + 13{,}858 . l \text{ (} l \text{ въ мм.).}$$

Примѣняя эту формулу къ ряду наблюденій (для l отъ 0,6 мм. до $l = 1{,}2$ мм.) и сравнивая результаты, нашли:

l мм.	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
V набл.	9,41	10,54	11,35	12,77	14,70	16,26	17,87
V выч.	9,36	10,75	12,13	13,42	14,90	16,29	17,67

Надо замѣтить, что эти лѣтнія наблюденія производились по способу непосредственнаго наблюденія стрѣлки электрометра и не могутъ претендовать на очень значительную точность, но во всякомъ случаѣ даютъ право интерполировать при помощи линейной зависимости.

Можно еще прибавить, что линейная зависимость разряднаго потенціала отъ длины искрового прорыва предлагалась даже, а именно Кристалемъ, для представленія вообще зависимости потен-

ціала отъ длины искры и съ нѣкоторымъ успѣхомъ прилагалась къ наблюденіямъ Байля.

Возьмемъ еще примѣръ для иллюстраціи нашего пріема изъ области болѣе высокихъ потенціаловъ (до 90 абс. ед.). Беремъ случайное наблюденіе 23-го января 1902 г. Давленіе 741 мм.; влажность 34%, температура 21°. Бифиляръ № 2.

l мм.	2,86	3,10	3,92	4,33	4,79	5,03	5,77
n дѣл. шкалы:	22	25	38	42	49	54	67
l мм.	6,06	6,34	7,03	7,66	8,47	8,75	9,12
n дѣленій	74	82	97	111	120	126	129

Эти наблюденія выбраны изъ ряда, числомъ 28, полученныхъ по способу свободнаго потенціала. Отсюда черезъ интерполированіе для $l = 3, 4, \ldots 9$ мм. находимъ значенія *n*, подъ которыми подписаны значенія *n* для такихъ же *l*, полученныя непосредственно по способу свободной искры, но *только изъ одного ряда* наблюденій того же дня:

l мм. . . .	3	4	5	6	7	8	9
n интерп. .	23,8	39,0	53,4	72,6	96,3	114,8	128,0
n набл. . .	24,0	40,0	55,5	76,0	100,0	119,0	126,0

Эта таблица взятая, повторяю, случайно изъ ряда моихъ наблюденій, показываетъ степень законности интерполированія и въ тоже время даетъ понятіе о степени близости результатовъ, полученныхъ по тому и другому способу. Числа, полученныя по способу свободной искры, нѣсколько выше чиселъ, наблюденныхъ по способу свободнаго потенціала, и я думаю потому, что при первомъ способѣ остаточный зарядъ каждый разъ опредѣлялся, а во второмъ онъ былъ такъ малъ, что ускользалъ отъ опредѣленія, тѣмъ болѣе, что части (десятыя) дѣленій шкалы (примѣрно 1 мм.) по слабости зрительной трубы не опредѣлялись. Надежность интерполированныхъ чиселъ можно подтвердить и сравненіемъ съ средними изъ нѣсколькихъ дней. Такъ, числа, полученныя 22-го, 23-го и 24-го января по способу свободнаго потенціала, дали для $l = 3, 4, \ldots 9$ мм. длины искры слѣдующія среднія значенія интерполированныхъ чиселъ: *n* дѣл. шкалы 23,9 38,0 55,6 73,9 95,1 113,2 127,2.

Чтобы покончить со степенью точности получаемыхъ изъ наблюденій чиселъ, я приведу результаты наблюденій 9-го и 12-го января 1902 года, когда я работалъ уже съ электрометромъ Гейдвейлера, при чемъ употребленъ былъ бифиляръ № 1, а успокоитель былъ погруженъ: 9-го января въ вазелиновое масло, а 12-го въ маковое.

Отклоненія на шкалѣ опредѣлялись, какъ среднія, изъ 2-хъ серій наблюденій по способу свободнаго потенціала, а затѣмъ вычислялись [1]) по n потенціалы, пользуясь формулой:

$$V = R\sqrt{n}$$

и интерполировались для удобства моихъ дальнѣйшихъ выводовъ о дѣйствіи лучей радія на разрядный потенціалъ или, что все равно, на длину искрового прорыва, для частныхъ значеній $V = 15$, 20, 25,... 45 абс. ед. (т. е. отъ 4500 вольтъ до 13500 вольтъ).

Наблюденія 9-го января 1902 г. Давленіе 738 мм., влажность 38°/₀, температура 18°; биф. *№ 1.*

Наблюденія 12-го января. Давленіе 751 мм.; влажность 43°/₀, температура 18°.

V	15	20	25	30	35	40	45	
l мм.	0,90	1,38	1,75	2,22	2,71	3,20	3,68	9-го января.
l мм.	0,70	1,26	1,70	2,26	2,66	3,18	3,47	12-го января.

Я еще интерполировалъ l для $V = 6$ и $V = 12$ абс. ед.; получилъ: $l = 0{,}24$ мм. и $l = 0{,}69$ мм. Для сравненія приведу числа l Пашена для тѣхъ же потенціаловъ: 0,26 и 0,70.

Степень точности наблюденій. Хотя и замѣчаются въ этихъ числахъ колебанія въ ту и другую сторону, чего не должно бы быть, такъ какъ методъ наблюденій достаточно надеженъ, но я долженъ сказать, что по условіямъ устройства и расположенія моей лабораторіи бо̀льшаго трудно ожидать. То обстоятельство, что числа 12-го января ниже соотвѣтствующихъ чиселъ 9-го января, вполнѣ объясняется большей влажностью перваго дня.

Присоединяя сюда наблюденія 14-го и 11-го января, произведенныя при близкихъ условіяхъ (давленіе 748 и 753 мм., влажность 39°/₀ и 31°/₀, температура 18°), получимъ въ среднемъ для тѣхъ же значеній потенціала значенія для длины искрового прорыва:

l мм.	0,82	1,31	1,64	2,20	2,74	3,19	3,55.

Для сужденія о степени надежности наблюденій съ бифиляромъ № 2 для болѣе высокихъ потенціаловъ приведу результаты разсче-

[1]) Эти вычисленія крайне упрощались у меня, благодаря тому, что мой сынъ, студентъ-математикъ, Гр. Ал. Грузинцевъ, напередъ составилъ мнѣ таблицы значеній функціи $V = R\sqrt{n}$ для всѣхъ n отъ 10 до 300 въ случаѣ бифиляра № 1 и отъ 3 до 300 для бифиляра № 2. Приношу ему здѣсь свою сердечную благодарность.

товъ разряднаго потенціала для длинъ искроваго прорыва отъ 3 мм. до 9 мм., какъ среднія изъ наблюденій 22-го, 23-го и 24-го января 1902 г., произведенныхъ по способу свободнаго потенціала:

l мм.	3	4	5	6	7	8	9
V. .	39,83	50,22	60,75	70,04	79,45	86,69	91,89
V_H .	38,0	48,3	58,3	67,9	77,5	86,8	91,0

Внизу подъ обозначеніемъ V_H я привелъ опредѣленія разряднаго потенціала Гейдвейлера, какъ болѣе надежныя: разница подобная той, какая встрѣчается у различныхъ наблюдателей, напр. Пашена, Прехта, Орглера и др. Атмосферныя условія у меня въ эти дни были:

Время.	Давленіе.	Влажность.	Температура.	Замѣчанія.
22-го января	746 мм.	34%	21°	—
23-го »	741 »	34%	22°	День солн.
24-го »	756 »	31%	20°	» »

У Гейдвейлера въ среднемъ давленіе было 745 мм., влажность 53% и температура 18°.

Для иллюстраціи точности способа свободной искры въ случаѣ высокихъ потенціаловъ (до 37000 вольтъ) приведу наблюденія 31-го января 1902 года изъ 3-хъ серій весьма согласныхъ между собой наблюденій, при чемъ давленіе было 748 мм., влажность 38% и температура 22°.

мм. . .	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V абс. ед.	50,69	59,71	70,23	78,86	88,02	97,33	106,14	111,80	121,66
V_P . . .	49,41	60,05	69,36	78,87	87,79	—	—	—	—
V_H . . .	48,3	58,3	67,9	77,5	86,8	95,6	104,3	111,3	120,93

Здѣсь для сравненія я выписалъ опредѣленія разряднаго потенціала Пашена и Гейдвейлера, какъ болѣе надежныя изъ всѣхъ. Ихъ числа ниже моихъ, что, мнѣ кажется, возможно объяснить главнымъ образомъ значительной сухостью воздуха моей лабораторіи по сравненію съ влажностью, при которой работали употянутые физики: у Пашена [1]) давленіе около 756 мм., температура 15° и влажность между 43% и 56%, а атмосферныя условія Гейдвейлера приведены выше.

Вліяніе давленія и влажности. Здѣсь теперь умѣстно сказать о томъ вліяніи, какое оказываютъ давленіе и влажность на опредѣляемые въ свободномъ воздухѣ потенціалы. Наблюденія показы-

---

[1]) Wied. Ann. Bd. 37, p. 78—79 (1889 г.).

ваютъ, что *увеличеніе давленія* при прочихъ одинаковыхъ условіяхъ повышаетъ потенціалъ. Орглеръ [1]), напр., нашелъ, что при *повышеніи* давленія на 1 см. потенціалъ увеличивается на 0,0165 абс. электростатическихъ единицъ на каждый миллиметръ искрового прорыва [2]), слѣдовательно, если приводимъ потенціалы къ давленію H_0 см., то, если l мм. будетъ соотвѣтствующая длина искрового прорыва, то V_0 и наблюдаемый при давленіи H см. потенціалъ V будутъ связаны соотношеніемъ:

$$V_0 = V + 0{,}0165\,(H_0 - H)\,l.$$

Давленія при моихъ измѣреніяхъ лежали на предѣлахъ отъ 73,8 см. до 75,6 см., слѣдовательно, если относить потенціалы къ этому послѣднему давленію, то поправка будетъ наибольшей для $H = 73{,}8$ и равна будетъ:

$$0{,}0197.l,$$

т. е. даже при $l=12$ мм. (наибольше изъ нашихъ l) равна только 0,24 абс. ед. и едва ли можетъ считаться существенной, ибо при опредѣленіи потенціаловъ по формулѣ: $V = R\sqrt{n}$ при погрѣшности въ n въ dn, погрѣшность въ V будетъ:

$$dV = {}^1/_2 \cdot \frac{dn}{n} V.$$

Погрѣшность въ n есть одно дѣленіе шкалы $= 0{,}1$ (n даются въ *см.* шкалы), слѣдовательно:

$$dV = \frac{0{,}05}{n} \cdot V$$

или

$$dV = 0{,}05 \cdot \frac{R}{\sqrt{n}} = \frac{1{,}288}{\sqrt{n}}$$

для бифиляра № 2 и

$$dV_1 = \frac{0{,}472}{\sqrt{n}} \text{ или } dV_2 = \frac{0{,}461}{\sqrt{n}}$$

для бифиляра № 1, смотря по маслу успокоителя (вазелиновое или маковое); показанія же шкалы меньше 2-хъ не идутъ, слѣдовательно, наибольшія погрѣшности въ V не будутъ превосходить 0,92 для бифиляра № 2 и 0,33 для бифиляра № 1. Слѣдовательно, при нашихъ разсчетахъ возможно пренебречь поправкой на давленіе. Что

[1]) Drude's Ann. Bd. I, p. 164 (1900 г.).

[2]) Изъ наблюденій Гейдвейлера (Wied. Ann. Bd. 48, p. 234) выходитъ, что на 1 см. давленія и 1 мм. потенціалъ измѣняется на 0,0267 абс. ед., но числа Гейдвейлера мало согласны между собой.

касается влажности, то я убѣдился, что *увеличенiе* влажности на 3°/₀ понижаетъ потенцiалъ на столько же, какъ *уменьшенiе* давленiя примѣрно на *2 мм.*, такъ что нерѣдко эти два влiянiя компенсируются. Изъ сравненiя моихъ наблюденiй съ наблюденiями Пашена и Гейдвейлера можно дать слѣдующую формулу приведенiя:

$$V_0 = V[1 + 0{,}0182\,(H_0 - H) - 0{,}0015\,(e_0 - e)],$$ гдѣ H, H_0 даются въ *см.*, а e въ °/₀°/₀.

Наблюденiя при высокихъ и низкихъ потенцiалахъ. Наблюденiя съ бифиляромъ № 1 давали разрядный потенцiалъ примѣрно отъ 5 до 45 абс. ед. (1500—13500 вольтъ), наблюденiя же съ бифиляромъ № 2 болѣе высокiя—отъ 40 или 45 до 100 (12000—30000 вольтъ), а первыя наблюденiя съ электрометромъ Томсона отъ 10 до 35 (3000—10000 вольтъ). Такимъ образомъ я имѣлъ въ своемъ распоряженiи область потенцiаловъ отъ 5 до 100 абс. ед. или отъ 1500 до 30000 вольтъ и для установленiя связи между показанiями трехъ электрометровъ, различныхъ по своей чувствительности и для того, чтобы судить на сколько сравнимы наблюденiя надъ V, сдѣланныя тѣмъ или другимъ электрометромъ, приведу данныя: высшiя для болѣе чувствительнаго и низшiя для менѣе чувствительнаго.

	l мм.	1,5	2,0	2,5	3,0
Набл. 7-го августа 1901, биф.	№ 2.	21,90	26,60	32,40	[1]
» 12-го января 1902, биф.	№ 1.	22,53	28,05	33,00	38,14
» 21-го января 1902, биф.	№ 2.	22,46	28,46	33,49	39,79

Числа эти взяты случайно изъ числа интерполированныхъ (т. е. набл. 12-го и 21-го января); нашлось среди другихъ наблюденiе, точно отвѣчающее одной и той же длинѣ искры, а именно при $l = 2{,}23$ мм. было наблюдено:

$V = 29{,}65$ (въ августѣ 1901 г.).
$V = 29{,}37$ (31-го января 1902 г.).

Сравнивая наблюденiя при томъ или другомъ успокоителѣ, я убѣдился, что при значительно-высокихъ потенцiалахъ наблюденiя

[1]) Атмосферныя условiя были:

	Давленiе.	Влажность.	Температура.
7-го августа 1901 г.	748 мм.	46°/₀	26°
12-го января 1902 г.	751 »	38°/₀	18°
21-го » 1902 г.	754 »	34°/₀	20°

Пользуясь данной формулой приведенiя, нашли бы для V 7-го августа числа: 22,52; 27,37; 33,34: малую разницу надо отнести главнымъ образомъ къ температурѣ.

при маковомъ маслѣ (плотность 0,922) надежнѣе, чѣмъ при вазелиновомъ (плотность 0,865).

Переходимъ теперь къ наблюденіямъ, произведеннымъ съ спеціальной цѣлью: опредѣлить вліяніе радія на разрядный потенціалъ.

Планъ наблюденій. Наблюденія производились по такому плану. Сначала устанавливался вблизи микрометра штативъ изъ тонкой стеклянной трубки, укрѣпленной въ кускѣ парафина; высота штатива была около 26 см.; къ этому штативу, имѣющему форму Г, при помощи небольшого бумажнаго стремени подвѣшивалась запаянная стеклянная трубочка такихъ же размѣровъ, какъ и та, въ которой находился радій (2 десиграмма); длина ея была 4,2 см., а вѣсъ около 2 гр. Трубочка эта подвѣшивалась на высотѣ линіи центровъ шариковъ искромѣра и параллельно этой послѣдней на различныхъ въ разные дни разстояніяхъ: въ 2,5 см., 3,5 см., 4, 6 и 9 см. и одинъ разъ на разстояніи 2 см. Подвѣсивъ трубочку, заряжали систему и опредѣляли показанія электрометра и микрометра при искромѣрѣ, пользуясь или способомъ свободнаго потенціала или способомъ свободной искры. При этомъ съ системой былъ всегда соединенъ отрицательный полюсъ машины [1]), что дѣлалось съ цѣлью имѣть всегда сравнимые результаты, такъ какъ по мнѣнію нѣкоторыхъ наблюдателей (Варбургъ [2]), Гейдвейлеръ), потенціалы при дѣйствующемъ положительномъ полюсѣ получаются нѣсколько ниже; хотя эта разница при значительныхъ потенціалахъ несущественна, какъ я убѣдился изъ непосредственныхъ наблюденій.

Продѣлавъ рядъ опредѣленій съ пустой трубочкой, я помѣщалъ на ея мѣсто трубочку съ радіемъ и снова находилъ рядъ потенціаловъ для ряда искровыхъ прорывовъ. Кромѣ того, почти каждый разъ я опредѣлялъ потенціалы при свободномъ искромѣрѣ, т. е. безъ трубочки. Желая опредѣлить вліяніе самого штатива, я произвелъ рядъ измѣреній и съ нимъ однимъ; хотя при моемъ способѣ разсчета, какъ увидимъ сейчасъ, его дѣйствіе само собой исключается.

Сравненіе наблюденій и выводы. Сравнивая потенціалы въ присутствіи пустой трубочки и въ присутствіи трубочки съ радіемъ, мы замѣтили, что вообще, какъ это и ожидалось, *радій понижаетъ разрядный потенціалъ*, другими словами, *удлиняетъ искровой прорывъ*. Но это пониженіе потенціала или, что будетъ нагляднѣе,

---

[1]) Онъ иногда повѣрялся при помощи гольцевой трубки.
[2]) Wied. Ann. Bd. 45, p. 1 (1892).

удлинненіе искроваго прорыва сначала растетъ, достигаетъ при извѣстномъ потенціалѣ maximum'а, а затѣмъ убываетъ. Можно, слѣдовательно, думать, что при извѣстномъ потенціалѣ дѣйствіе радія установится постояннымъ и затѣмъ при нѣкоторомъ разстояніи будетъ незамѣтно, но объ этомъ мы скажемъ впослѣдствіи. Если обозначимъ длину искроваго прорыва при пустой трубочкѣ l_T, подобную же длину при трубочкѣ съ радіемъ l_R, то удлиненіе искры при данномъ потенціалѣ V будетъ:

$$dl = l_R - l_T,$$

вотъ это-то dl и будетъ функціей l или, что все равно, функціей разряднаго потенціала, т. е. имѣемъ:

$$dl = f(V).$$

Что же касается вліянія самой трубочки, то она дѣйствуетъ, можно сказать, обратно: повышаетъ потенціалъ или, что все равно, укорачиваетъ длину искроваго прорыва. Такимъ образомъ, если обозначимъ l_0 длину искры при свободномъ искромѣрѣ, то

$$l_0 - l_T$$

будетъ *уменьшеніе длины искроваго прорыва* отъ вліянія пустой трубочки (съ штативомъ, если угодно); точно также

$$l_R - l_0$$

будетъ удлиненіе, *видимое*, искроваго прорыва отъ дѣйствія лучей радія; приложивъ сюда вліяніе, уменьшеніе, отъ одной трубочки, найдемъ *истинное* удлиненіе, отъ дѣйствія радія, искроваго прорыва, т. е.

$$l_R - l_0 + (l_0 - l_T) = l_R - l_T,$$

т. е. наше dl, какъ мы это выше и написали.

Приведемъ теперь самыя наблюденія, изъ которыхъ вывели вышеприведенное заключеніе о дѣйствіи лучей радія на длину искроваго прорыва. Съ этой цѣлью возьмемъ болѣе полный рядъ наблюденій, произведенныхъ по способу свободнаго потенціала, а именно наблюденія 24 января 1902 года съ бифиляромъ № 2. Атмосферныя условія этого дня были: давленіе 756 мм., влажность 31%, температура 20°, день солнечный. Трубочки помѣщались на разстояніи 3,5 см. отъ линіи центровъ.

Изъ найденныхъ V и l интерполируемъ l для $V = 20$, 30, 40, 50, 60, 70 и 80. Находимъ слѣдующую таблицу:

Таблица А.

V. .	20	30	40	50	60	70	80	94,67	абс. ед.
l_R. .	1,35	2,21	3,19	4,16	5,06	5,99	8,52	10,83	мм.
l_T. .	1,30	1,95	2,92	4,07	4,87	5,78	6,89	10,52	мм.
dl. .	0,05	0,26	0,27	0,09	0,19	0,21	1,63	0,31	мм.

Хотя числа для $V = 30$ и $V = 40$ нѣсколько ошибочны и высоки, какъ покажутъ намъ послѣдующія наблюденія (въ этихъ предѣлахъ наблюденія не были достаточно близки, что вредно отзывается на интерполированіи), но всетаки возможно сказать, что dl растетъ примѣрно до $V = 80$, а затѣмъ убываетъ; значенія l_R и l_T, соотвѣтствующія $V = 94{,}67$, были непосредственно опредѣлены изъ опыта.

Чтобы подтвердить такое заключеніе, къ которому мы пришли путемъ сравненія чиселъ, полученныхъ интерполированіемъ наблюденныхъ, мы обратимся къ самимъ наблюденіямъ: выберемъ изъ нихъ такія значенія l, которыя соотвѣтствуютъ равнымъ или достаточно близкимъ значеніямъ V.

Такихъ *паръ* наблюденій оказалось нѣсколько. Вотъ онѣ:

При $V = 19{,}96$ имѣли: $l_R = 1{,}35$; $l_T = 1{,}30$, слѣд. $dl = 0{,}05$ мм.
» $V = 42{,}34$ » $l_R = 3{,}42$; $l_T = 3{,}35$, » $dl = 0{,}07$ мм.
» $V = 50{,}88$ » $l_R = 4{,}20$;
» $V = 50{,}22$ » $l_T = 4{,}17$, слѣд. $dl = 0{,}09$ мм.
» $V = 60{,}96$ » $l_R = 5{,}15$;
» $V = 60{,}42$ » $l_T = 5{,}00$, слѣд. $dl = 0{,}15$ мм.
» $V = 70{,}09$ » $l_R = 6{,}00$; $l_T = 5{,}78$, слѣд. $dl = 0{,}22$ мм.
» $V = 76{,}86$ » $l_R = 8{,}40$;
» $V = 76{,}43$ » $l_T = 6{,}69$, слѣд. $dl = 1{,}71$ мм. [1])
» $V = 81{,}47$ » $l_R = 8{,}78$;
» $V = 81{,}86$ » $l_T = 7{,}30$, слѣд. $dl = 1{,}48$,
а при $V = 80$ по интерполяціи: $dl = 1{,}63$.

Такимъ образомъ пока можемъ сказать, что *при $V = 76$ величина удлиненія отъ радія искрового прорыва dl достигаетъ maximum'а, а затѣмъ убываетъ.*

Изъ тѣхъ же наблюденій 24 января относительно дѣйствія пустой трубочки можно привести слѣдующія данныя:

---

[1]) Вѣроятно, яркій солнечный свѣтъ оказывалъ свое дѣйствіе (ультрафіолетовые лучи).

V	19,96	29,39	33,59	60,00	64,67	87,74	абс. ед.
dl_0	$+0{,}05$	$+0{,}23$	$+0{,}43$	$+0{,}27$	$+0{,}12$	$-0{,}20$	мм.

Здѣсь $dl_0 = l_0 - l_T$ есть измѣненіе длины искрового прорыва отъ дѣйствія пустой трубочки. Отсюда заключаемъ, что трубочка сначала укорачиваетъ искровой прорывъ до нѣкотораго *maximum*'а укорачиванія, затѣмъ это укорачиваніе уменьшается; при нѣкоторомъ (это *нейтральная* точка) V искровой прорывъ не измѣняется, а затѣмъ отъ дѣйствія трубочки увеличивается, и дѣло кончится, вѣроятно, тѣмъ, что искра перескочитъ въ трубочку. При помощи интерполированія можемъ найти, что *maximum* укорачиванія происходитъ, примѣрно, при $V = 33$ абс. ед., т. е. при 1000 вольтъ круглымъ числомъ, а самое укорачиваніе продолжается примѣрно до $V = 83$ абс. ед. или 25000 вольтъ круглымъ числомъ.

Переходимъ къ наблюденіямъ другихъ дней. Возьмемъ наблюденія 26 января (давленіе 749 мм., влажность 30%, температура 20°), когда трубочки ставились тоже на разстояніи въ 3,5 см. Выбирая близкія пары наблюденій потенціала, имѣемъ:

при $V = 66{,}69$ $l_R = 5{,}67$ мм.; $l_T = 5{,}51$, слѣд. $dl = 0{,}16$
» $V = 68{,}17$ $l_R = 5{,}98$ » $l_T = 5{,}60$ » $dl = 0{,}38$
» $V = 71{,}96$ $l_R = 6{,}34$ »
» $V = 71{,}03$ $l_T = 5{,}63$ » слѣд. $dl = 0{,}71$
» $V = 82{,}63$ $l_R = 7{,}39$ »
» $V = 82{,}65$ $l_T = 7{,}18$ » слѣд. $dl = 0{,}21$

Интерполируя l для $V = 70$, нашли бы, что тогда $l_R = 6{,}09$; $l_T = 5{,}60$ и слѣд. $dl = 0{,}49$.

Слѣдовательно, и здѣсь общая картина та же: удлиненіе искрового прорыва отъ дѣйствія лучей радія сначала растетъ до *maximum'a*, а затѣмъ уменьшается и этотъ *maximum* dl наступаетъ при V, лежащемъ между 71 и 82.

Того же 26 января были сдѣланы наблюденія при разстояніи трубочекъ въ 6 см.; для радія получился въ общемъ тотъ же результатъ, только *maximum* dl нѣсколько перемѣстился въ сторону большихъ l. Это обстоятельство яснѣе выступаетъ въ наблюденіяхъ 27 января (давленіе 741 мм., влажность 37%, температура 20°), когда разстояніе было 7 см. Эти наблюденія, произведенныя по способу свободнаго потенціала, были интерполированы на длину искрового прорыва. Получилась слѣдующая таблица:

Таблица В.

l мм.	$V_т$	$V_к$	$dV = V_т - V_к$
6,5	75,56	74,67	0,89
7,0	79,83	78,57	1,26
7,5	85,06	82,62	2,44
8,0	90,73	88,13	2,60
8,5	94,67	91,82	2,85
9,0	96,74	94,31	2,43
9,5	97,77	96,40	1,37

Здѣсь прежде всего съ полной ясностью выступаетъ *понижающее потенціалъ вліяніе радія* и затѣмъ, что и потенціалъ понижается неравномѣрно, а сначала это пониженіе сильно растетъ, а затѣмъ измѣняется слабѣе; *maximum* dV наступаетъ примѣрно при $l = 8{,}5$ мм., что соотвѣтствуетъ при свободномъ искромѣрѣ $V = 90$ абс. ед., т. е. 27000 вольтъ круглымъ числомъ. Чтобы ближе найти этотъ *maximum* мы интерполировали V для l=8,1 мм., 8,3 мм. и 8,8 мм.

Нашли: при $l = 8{,}1$ $dV = 2{,}94$;
» $l = 8{,}3$ $dV = 2{,}99$;
» $l = 8{,}8$ $dV = 2{,}10$.

Слѣдовательно, *maximum* пониженія потенціала около 3 абс. ед., т. е. 900 вольтъ по отношенію къ пустой трубочкѣ.

Такъ-какъ пустая трубочка сама сначала *повышаетъ* потенціалъ и это повышеніе измѣняется съ разстояніемъ, то понятно, что если разстояніе еще увеличится, то превалировать будетъ повышеніе отъ пустой трубочки надъ пониженіемъ отъ радія до извѣстнаго предѣла. 28 января 1892 г. (давл. 747 мм., влажн. 37%, темпер. 20°) я установилъ трубочки на разстояніи 9 см. Получилось слѣдующее (наблюденія производились по обоимъ способамъ):

Таблица С.

l мм.	$V_т$	$V_к$	dV
5,0	66,69	58,19	8,50
5,5	68,65	64,15	4,50
6,0	72,87	69,13	3,74
6,5	76,43	73,78	2,65
7,0	81,07	78,99	2,08
7,5	82,62	83,02	—
8,0	91,81	86,21	2,60
8,5	96,05	91,09	4,96
9,0	98,78	95,02	3,76
9,5	99,79	98,11	1,68
10,0	100,77	99,46	1,31

И здѣсь *maximum* пониженія потенціала приходится при длинѣ искрового прорыва въ 8,5 см., т. е. около 90 абс. единицъ, но абсолютная величина пониженія больше, а именно 4,96 абс. ед.; нейтральная точка около 7,5 мм.

При другихъ разстояніяхъ трубочки всѣ эти пункты, т. е. пункты, когда оба потенціала выравниваются (т. е. *нейтральная точка*) и когда ихъ разность достигаетъ *maximum'a*, перемѣщаются. Такъ, напр., изъ наблюденій 29 янв. (давл. 745 мм., влажн. 40%, и температура 20°, дождь) выходитъ, что при разстояніи въ 6 см. нейтральная точка соотвѣтствуетъ длинѣ искрового прорыва въ 5,5 мм., а *maximum* 8,0 мм. Впрочемъ, за полную точность этихъ чиселъ не могу поручиться.

Наблюднnія 31 января (давленіе 748 мм., влажность 38%, температура 22°) при разстояніи въ 4 см. дали слѣдующія числа (по способу свободной искры, среднія изъ 2-хъ довольно согласныхъ наблюденій):

Таблица D.

l мм.	V_T	V_R	dV
4,0	50,38	47,91	2,47
4,5	56,13	53,76	2,37
5,0	60,76	58,47	2,29
5,5	65,92	62,85	3,07
6,0	70,79	67,44	3,35
6,5	76,72	72,42	4,30
7,0	80,23	76,43	3,80
7,5	83,79	81,27	2,52
8,0	87,75	86,41	1,34

Maximum dV наступаетъ при $l = 6,5$ мм., а нейтральная точка лежитъ между 5 и 5,5 мм. Мы имѣли еще нѣсколько рядовъ наблюденій въ февралѣ, но ими вполнѣ воспользоваться не могли, ибо къ тому времени лабораторія наша настолько пропиталась, такъ сказать, радіаціями радія, что искромѣръ и электромѣръ вслѣдствіе ослабленія изоляціи давали низкія показанія [1]) и для пустой трубочки и для трубочки съ радіемъ болѣе сближенныя, хотя характеръ явленія остался тотъ же; такъ, напримѣръ, для 1-го февраля (давленіе 747 мм., влажность 34%, температура 22°, дождь)

---

[1]) Подобное наблюденіе сдѣлали и гг. Кюри относительно своей лабораторіи. См. Rapports etc. t. III, p. 112.

для $V = 50$, 60, 70, 80 и 90 абс. единицъ получился для dl слѣдующій рядъ чиселъ:

0,21 0,36, 0,42, 0,47, 0,31 мм.

Слѣдовательно, *maximum* dl получился около $V = 80$, что соотвѣтствовало бы $l = 7,3$ мм., а для пустой трубочки нейтральная точка соотвѣтствовала бы $l = 7$ мм., при $V = 78,78$; *maximum* повышенія потенціала при $l = 6$ мм., а *maximum* пониженія при $l = 8,5$ мм., при этомъ трубочка была помѣщена на разстояніи 3,5 см. отъ линіи центровъ.

Если выше мы нашли для случая потенціаловъ болѣе высокихъ, примѣрно отъ 40 или 50 до 100 абс. единицъ, что радіація радія *удлиняетъ* искровой прорывъ или, что тоже, *понижаетъ* разрядный потенціалъ, и это удлиненіе искрового прорыва или пониженія потенціала есть функція самого потенціала respective длины искрового прорыва и сначала она возрастаетъ до *maximum*'а, а затѣмъ убываетъ, то отсюда мы могли бы заключить, что для меньшихъ потенціаловъ, примѣрно до 40 или 45 единицъ, это удлиненіе должно измѣняться въ сторону повышенія. И наблюденіе съ бифиляромъ № 1, назначеннымъ для опредѣленія меньшихъ потенціаловъ (до $l = 4$ мм. примѣрно), вполнѣ подтверждаетъ такое заключеніе. Я приведу среднія изъ наблюденій 9, 10, 11 и 12 января 1902 г., когда трубочки помѣщались на разстояніи 2,5 см. отъ линіи центровъ, и наблюденія производились по способу свободнаго потенціала; атмосферныя условія были такія: давленіе въ среднемъ 750 мм., влажность 33% и температура 19°. Наблюденія интерполировались на равные потенціалы отъ 15 до 45. Получилась слѣдующая таблица:

Таблица E.

V	15	20	25	30	35	40	45	абс. ед.
$l_к$	0,93	1,37	1,87	2,34	2,82	3,27	3,74	мм.
$l_т$	0,85	1,18	1,69	2,13	2,59	2,88	3,34	»
dl	0,08	0,19	0,26	0,21,	0,23	0,39	0,40	мм.

Хотя числа идутъ не особенно ровно (явленіе искры—очень капризное явленіе), но во всякомъ случаѣ замѣтна тенденція къ *непрерывному увеличенію*. Изъ этихъ среднихъ можно вывести, что въ предѣлахъ отъ 20 до 35 абс. ед. (т. е. отъ 600 до 10500 вольтъ) удлиненіе искрового прорыва примѣрно около 0,008 мм. на 300 вольтъ.

Въ то же время (14 янв.) я произвелъ измѣреніе V и l, когда

трубочки ставились еще ближе, а именно на 2 см.; для тѣхъ же потенціаловъ получились почти тѣ же самыя числа, только въ концѣ опытовъ при $l = 6$ мм. трубочка уже протянулась къ одному шарику искромѣра.

Точно также, для этихъ потенціаловъ пустая трубочка должна *непрерывно укорачивать* длину искрового прорыва. Это видно изъ слѣдующей таблицы:

Таблица F.

V	20	25	30	35	40	45	абс. ед.
l_0	1,31	1,64	2,20	2,74	3,19	3,55	мм.
l_T	1,18	1,61	2,13	2,59	2,88	3,34	»

Для искрового прорыва меньшаго 1 мм. дѣйствіе радія мало замѣтно съ надлежащей точностью при нашемъ методѣ наблюденія. Но это соотвѣтствуетъ случаю малыхъ потенціаловъ, примѣрно, ниже 15 абс. ед., т. е. 4500 вольтъ, а для малыхъ потенціаловъ существуютъ другіе, болѣе чувствительные методы изученія вліянія радія на разряды, и этимъ вопросомъ мы не имѣли ввиду заниматься. Поэтому приведемъ лишь таблицу для разряднаго потенціала при $l = 1$ мм. до 4 мм. изъ наблюденій 12 января 1902 года съ бифиляромъ № 1.

Таблица G.

l мм.	1	2	3	4
V_T	16,89	28,42	38,85	49,36
V_B [1]	15,72	26,25	37,09	46,97
dV	1,17	2,17	1,76	2,39

Разстояніе трубочекъ было при этомъ 2,5 см.

Хотя числа идутъ не особенно правильно, но ясно, что при возрастаніи длины искрового прорыва *удлинненіе* его возрастаетъ съ возрастаніемъ потенціала. Выберемъ еще изъ наблюденій 14-го января [2]) значенія потенціала для равныхъ искровыхъ прорывовъ, непосредственно наблюденныя. Разстояніе трубочекъ 2 см.

---

[1]) При опредѣленіи V_B лѣтомъ (14 августа 1901 г.) получили: $V_B = 21{,}2$ при $l = 1{,}5$ мм., $V_B = 26{,}3$ при $l = 2$ мм. и $V_B = 31{,}6$ при $l = 2{,}5$ мм. Числа почти тождественныя съ полученными 12 янв. 1902 г., а именно V_B для 12 янв. суть: 21,0; 26,25; 31,7.

[2]) Атмосферныя условія были:

	Давленіе.	Влажность.	Температура.
12-го января:	751 мм.	43%	18°
14-го »	748 мм.	39%	18°

При	$l = 0{,}49$	мм.	$V_т = 11{,}65$;	$l = 1{,}27$	$V_т = 23{,}48$
»	$l = 0{,}50$	»	$V_к = 9{,}66$;	$l = 1{,}26$	$V_к = 18{,}19$
»	$l = 1{,}49$	»	$V_т = 25{,}23$;	$l = 1{,}73$	$V_т = 27{,}33$
»	$l = 1{,}51$	»	$V_к = 21{,}00$;	$l = 1{,}75$	$V_к = 23{,}84$
»	$l = 3{,}20$	»	$V_т = 43{,}40$;	$l = 3{,}26$	$V_к = 40{,}78$

Выводъ одинъ: потенціалъ непрерывно понижается въ этомъ промежуткѣ.

Въ заключеніе приведу двѣ таблицы для сужденія объ измѣненіи пониженія потенціала въ зависимости отъ разстоянія трубочекъ отъ линіи центровъ искромѣра для различныхъ длинъ искрового прорыва. Эти числа суть среднія, приведенныя къ давленію въ 74,8 см., влажности 34% и температурѣ въ 20° (среднее).

Таблица Н.

D см.	1	2	3	4	5	6	7	8	мм.
2,5	1,2	2,0	2,3	2,4	—	—	—	—	»
4,0	—	—	—	2,5	2,5	3,4	3,8	2,4	»
9,0	—	—	—	—	2,5[1])	3,7	1,3[2])	1,3	»

Таблица К.

D см.	6	7	8 мм.
3,5	3,9	4,7	5,7
4,0	3,4	3,8	2,4
6,0	2,3	4,0	3,6
9,0	3,7	1,3	1,3

Отсюда вытекаютъ два вывода: *во первыхъ*, понижающее вліяніе радія уменьшается съ разстояніемъ, а *во вторыхъ*, *maximum* пониженія потенціала перемѣщается къ болѣе короткимъ искровымъ прорывамъ по мѣрѣ увеличенія разстоянія.

19 февраля 1902 г.

Харьковъ, Физическая Лабораторія Университета.

---

1) Для $l = 5{,}5$ мм.

2) Для $l = 8{,}5$ мм.

*

Приборъ Гикса для уясненія на опытѣ принципа сохраненія количества движенія.

В. В. Лермантова.

Въ 1895 вышелъ въ Лондонѣ учебникъ механика Глазебрука (R. T. Glazabrook), въ которомъ авторъ иначе переводитъ «законы Ньютона», указывая на то, что слова: «vis impressa» обозначаютъ понятіе, измѣряемое «количествомъ движенія», а вовсе не «дѣйствующая сила», какъ ихъ обыкновенно переводятъ. Правильность такого перевода несомнѣнна, однако понятіе о силѣ каждому изъ насъ присуще, тогда какъ понятіе о количествѣ движенія кажется искусственнымъ; поэтому ввести въ преподаваніе новый способъ перевода словъ Ньютона можно лишь въ томъ случаѣ, если можно показать ученикамъ на опытѣ, что это понятіе реальное, что во многихъ случаяхъ произведеніе массъ на скорости дѣйствительно сохраняется. Глазебрукъ описываетъ приборъ манчестерскаго профессора Гикса, предназначенный для этой цѣли и дающій удовлетворительные результаты. Я устроилъ дома приборъ Гикса и убѣдившись въ его хорошемъ дѣйствіи, рѣшился показать его въ засѣданіи Русскаго Физическаго Общества. Приборъ состоитъ изъ двухъ баллистическихъ маятниковъ, качающихся около двухъ параллельныхъ осей, каждый. Такимъ образомъ, каждая точка маятника описываетъ дугу круга, но горизонтальная дощечка, его составляющая движется параллельно самой себѣ. При ударѣ, какъ извѣстно, различаютъ два періода; въ теченіе перваго происходятъ сжатія и деформаціи, часть живой силы движенія переходитъ въ форму потенціальной энергіи и тепла, а количество движенія сохраняется. Во второй періодъ, начинаютъ реагировать силы упругости, и явленіе сильно усложняется. Чтобы уничтожить этотъ второй періодъ явленія, Гиксъ дѣлаетъ оба маятника изъ мягкаго дерева и снабжаетъ одинъ изъ нихъ иголкою, которая вкалывается въ торецъ другого и сцѣп-

ляетъ оба маятника настолько крѣпко, что они не отскакиваютъ одинъ отъ другого, а продолжаютъ свое движеніе вмѣстѣ.

Маятники подвѣшены на ниткахъ, около метра длиною, т. ч. совершаютъ колебаніе приблизительно въ одну секунду. Отклоненія въ нѣсколько сантиметровъ не выходятъ за предѣлы, внутри которыхъ время колебанія не зависитъ отъ амплитуды, поэтому скорости въ моментъ прохожденія черезъ положеніе равновѣсія пропорціональны наибольшимъ отклоненіямъ. Для простоты я сдѣлалъ вѣса обоихъ маятниковъ равными между собою и приготовилъ еще двѣ дощечки того же вѣса. Отклонивъ оба маятника одинаково въ разныя стороны, можно показать, что они приходятъ въ покой послѣ удара; когда одинъ изъ нихъ въ покоѣ, послѣ удара система отклоняется лишь на половину пути, пройденнаго ударяющимъ маятникомъ. Опыты можно разнообразить, увеличивая нагрузку одного изъ маятниковъ. Можно даже свѣсить тѣло, поставленное на одинъ изъ маятниковъ, съ точностью допускаемою отсчетомъ по шкалѣ прибора.

Такъ какъ движеніе указателя довольно быстрое и за наибольшею элонгаціею услѣдить глазомъ довольно трудно, я сдѣлалъ въ шкалѣ желобокъ для движенія указателя и посадилъ на нее бумажныхъ «гусаровъ». Указатель легко передвигаетъ ихъ, такъ что отсчетъ можно дѣлать, не торопясь.

Чтобы воспользоваться въ преподаваніи переводомъ Глазебрука, я предложилъ бы слѣдующее изложеніе и вольный переводъ законовъ Ньютона.

Движеніе можетъ быть больше или меньше, значитъ оно «количество» и его можно измѣрять. Оно пропорціонально количеству движущагося вещества и скорости движенія каждаго тѣла. Это сообразно съ понятіями разговорной рѣчи: говорятъ: «на этой улицѣ большое движеніе» лишь въ томъ случаѣ, когда на ней быстро передвигается много людей и повозокъ. Если количество пропорціонально двумъ коеффиціентамъ m и v, то оно пропорціонально ихъ произведенію mv. Опытъ показываетъ, что количество движенія ни отъ какихъ иныхъ величинъ не зависитъ, поэтому оно измѣряется только произведеніемъ массы на скорость.

Количество движенія, заключающееся въ какомъ-либо движущемся тѣлѣ въ данное мгновеніе, есть результатъ дѣйствія силъ, успѣвшихъ раньше этого времени «внѣдрить» въ него это количество движенія. Малой силѣ надо для этого много времени, а большой меньше. Мѣрою силы будетъ быстрота наростанія количества движенія подъ вліяніемъ этой силы.

При такой редакціи не надо обычной оговорки, что для сравненія силъ, ихъ надо заставить дѣйствовать на тѣла равной массы.

Самые Ньютоновы законы, можно было бы переводить такъ:

I. Надо принимать, что всякое тѣло упорствуетъ въ своемъ состояніи покоя или равномѣрнаго, прямолинейнаго движенія, если на него не воздѣйствовала какая-либо сила, состояніе это измѣняющая.

II. Измѣненіе движенія бываетъ пропорціонально величинѣ движущей силы, и происходитъ по прямой, по которой сила эта дѣйствуетъ.

III. Дѣйствію всегда противоположно и равно противодѣйствіе, или взаимодѣйствія двухъ тѣлъ всегда равны и направлены въ противоположныя стороны.

ПРОТОКОЛЪ

207 (257)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

10-го сентября 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуетъ 34 человѣка.

1. Предсѣдатель сообщаетъ о кончинѣ К. П. Яновскаго и К. А. Чеховича; по предложенію предсѣдателя присутствующіе почтили вставаніемъ память почившихъ сочленовъ.

2. Предсѣдатель сообщаетъ о намѣреніи Совѣта выразить благодарность Отдѣленія бывшему редактору Физ. Отдѣла Журнала О-ва И. И. Боргману слѣдующимъ письмомъ:

«Отъ Совѣта Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Глубокоуважаемый Иванъ Ивановичъ!

На основаніи письменнаго голосованія, произведеннаго нынѣшнею весною посредствомъ разсылки особаго циркуляра, Совѣтъ считаетъ своимъ долгомъ выразить Вамъ отъ имени Физическаго Отдѣленія глубокую и искреннюю благодарность за понесенные Вами многолѣтніе труды въ качествѣ редактора Физическаго Отдѣла журнала Общества. Въ лицѣ Вашемъ Физическое Отдѣленіе чтитъ не только уважаемаго редактора, исполнявшаго свою отвѣтственную обязанность втеченіе двадцати семи лѣтъ, но и одного изъ старѣйшихъ и дѣятельнѣйшихъ своихъ сочленовъ, которому оно обязано, какъ выдающемуся ученому, многими прекрасными научными докладами и мемуарами.

Припоминая Ваши слова, сказанныя въ засѣданіи, когда Вы пожелали сложить съ себя трудныя обязанности редактора, но вмѣ-

стѣ съ тѣмъ обѣщали продолжать попрежнему совмѣстную научную работу и всячески содѣйствовать успѣхамъ Отдѣленія, оно надѣется, что тридцатилѣтняя тѣсная связь Ваша съ Обществомъ и въ будущемъ не только не ослабнетъ, но и укрѣпится.

Для ознаменованія и закрѣпленія этой связи Совѣтъ проситъ Вашего позволенія помѣстить Вашъ портретъ въ журналѣ Физико-Химическаго Общества».

Подписали: «Искренне преданные Вамъ члены Совѣта *Н. Гезехусъ*, *В. Лермантовъ*, *А. Поповъ*, *Г. Любославскій*, *Н. Булгаковъ*, *С. Покровскій*, *В. Лебединскій*, *В. Миткевичъ*.

Содержаніе письма одобряется весьма оживленными апплодисментами.

3. Предсѣдатель читаетъ отвѣтное письмо секретаря Французскаго Физическаго Общества, г. Абраама, на сочувственную телеграмму, посланную Отдѣленіемъ по поводу смерти А. Корню.

4. Предсѣдатель сообщаетъ, что чествованіе двадцатипятилѣтія Западно-сибирскаго Отдѣла И. Р. Г. О-ва (въ Омскѣ) будетъ происходить 26 с. октября, согласно циркуляру, разсылаемому предсѣдателемъ названнаго Отдѣла. Рѣшено привѣтствовать Зап.-Сиб. Отдѣлъ И. Р. Г. О-ва телеграммой.

5. Избираются единогласно членами Р. Ф.-Х. О. по Физическому Отдѣленію (на осн. § 5 Устава О-ва): Андрей Ивановичъ Мазюкевичъ, Александръ Александровичъ Борисовъ, Николай Васильевичъ Каратѣевъ, Павелъ Платоновичъ Кусковъ.

6. Дѣлопроизводитель сообщаетъ о желаніи вступить въ члены Отдѣленія слѣдующихъ лицъ: Константина Константиновича Латынина, инженеръ-электрика (рекомендуютъ В. К. Лебединскій, В. Ф. Миткевичъ, С. И. Покровскій); Владиміра Михайловича Филиппова, лаборанта СПБ. Политехническаго Института (рекомендуютъ: В. К. Лебединскій, В. Ф. Миткевичъ, С. И. Покровскій); Анатолія Аппполоновича Бейера, репетитора Константиновскаго Артиллерійскаго Училища (рекомендуютъ: Б. Л. Розингъ, В. К. Лебединскій, В. Ф. Миткевичъ).

7. Дѣлопроизводитель сообщаетъ названіе книгъ, вновь поступившихъ въ библіотеку Отдѣленія.

8. И. Л. Янушкевичъ дѣлаетъ сообщеніе: «О нѣкоторыхъ явленіяхъ, наблюдаемыхъ въ полѣ разряда статической электрической машины».

1. *Явленія, наблюдаемыя при прикосновеніи къ поверхностямъ полюсовъ твердыми діэлектриками.*

a) При небольшихъ разстояніяхъ между полюсами (1—2 стм.) искра, какъ извѣстно, состоитъ изъ 3-хъ частей: изъ бѣлой линіи близъ положительнаго полюса, фіолетовой середины и бѣлой точки близъ отрицательнаго полюса. Если прикоснуться къ мѣсту выхода искры изъ положительнаго полюса тонкой стеклянной палочкой, то искра станетъ бѣлой на всемъ своемъ протяженіи. Если конецъ стеклянной палочки движется по поверхности полюса, точка выхода искры слѣдитъ за точкой прикосновенія, и можно такимъ образомъ отвести искру почти до экватора полюснаго шарика. Прикосновеніе той же палочкой къ мѣсту выхода искры на отрицательномъ полюсѣ не даетъ измѣненія въ окраскѣ искры. Искра и здѣсь слѣдитъ за концомъ палочки, если послѣдняя движется, но не такъ далеко, а лишь на разстояніе 2—3 милиметра. Если палочка передвигается дальше, искра опять исходитъ изъ прежняго своего мѣста.

b) При бо́льшихъ разстояніяхъ между полюсами, между ними проскакиваютъ бѣлыя сплошныя искры. Прикосновеніе твердымъ діэлектрикомъ къ отрицательному полюсу не измѣняетъ явленія. Если какимъ-либо діэлектрикомъ коснуться положительнаго полюса, то тотчасъ вмѣсто сплошныхъ бѣлыхъ искръ появятся вѣтвистыя фіолетовыя искры, окруженныя фіолетовымъ разлитымъ сіяніемъ.

c) Когда разстояніе между полюсами немного превосходитъ то, при которомъ еще проскакиваютъ искры самостоятельно, (на 1—2 стм.), то прикосновеніе твердаго діэлектрика къ каждой изъ полюсныхъ поверхностей вызываетъ возобновленіе искръ. Искры прекращаются, когда діэлектрикъ отнятъ.

d) При бо́льшихъ разстояніяхъ между полюсами (до извѣстнаго предѣла) прикосновеніе твердымъ діэлектрикомъ къ отрицательному полюсу не даетъ никакихъ явленій. Въ то же время прикосновеніе діэлектрика къ положительному полюсу вызываетъ появленіе вѣтвящихся фіолетовыхъ искръ и сіянія.

Сказанное относится не только къ діэлектрикамъ, какъ *стекло*, *эбонитъ*, *резина*, *парафинъ*, *шелкъ*, *слюда*, но и къ плохимъ проводникамъ электричества, какъ рогъ, дерево, пробка и т. п.

2. *Явленіе прилипанія непроводниковъ къ поверхностямъ полюсовъ во время разряда.*

Если во время дѣйствія статической машины приблизить къ отрицательному ея полюсу комочекъ ваты, то онъ притянется къ полюсу и тотчасъ отъ него оттолкнется. Къ положительному же

полюсу такой же комочекъ ваты прилипаетъ и остается приклеепнымъ къ полюсу до тѣхъ поръ, пока машина дѣйствуетъ.

Въ то время какъ къ положительному полюсу приклеился комочекъ ваты, другой комочекъ, будучи приближенъ къ отрицательному полюсу, тоже къ нему приклеивается.

Стоитъ лишь удалить вату приклеившуюся къ положительному полюсу, чтобы вата съ отрицательнаго полюса тотчасъ отскочила. Нерѣдко она при этомъ перескакиваетъ на положительный полюсъ. Совершенно аналогичныя явленія можно наблюдать, пользуясь шерстяной ватой, кусочками шерстяныхъ, шелковыхъ и бумажныхъ тканей, *основательно просушенной* стеклянной и шелковой ватой, кусочками дерева, пробки и т. п.

Непросушенная стеклянная и шелковая вата даетъ явленія нѣсколько иныя: эти вещества не приклеиваются ни къ одному изъ полюсовъ, но испускаютъ изъ себя длинныя нити, касающіяся полюсовъ, главная же ихъ масса дрожитъ въ воздухѣ между полюсами. Стеклянная вата продѣлываетъ при этомъ весьма своеобразныя движенія.

3. *Явленія притяженія металлическихъ тѣлецъ полюсами во время разряда.*

а) Если подвѣсить въ полѣ разряда рядомъ (въ плоскости перпендикулярной полюсной линіи) кусочекъ непроводника и кусочекъ металла, то первый во время разряда притянется къ положительному полюсу и примкнетъ къ его поверхности, второй притянется къ отрицательному полюсу и остановится на нѣкоторомъ разстояніи отъ послѣдняго, гдѣ и будетъ быстро дрожать. Между нимъ и отрицательнымъ полюсомъ наблюдается непрекращающаяся искра. То же самое наблюдается, если подвѣсить между полюсами одинъ лишь кусочекъ металла. Однако, въ такомъ случаѣ равновѣсіе достигается труднѣе, ибо подвѣшенное тѣльце сначала долго бѣгаетъ отъ одного полюса къ другому (электрическій маятникъ) пока наконецъ установится близъ отрицательнаго полюса. Одновременное подвѣшиваніе непроводника ускоряетъ моментъ равновѣсія.

Искусственно (стеклянной палочкой) можно заставить металлъ и непроводникъ помѣняться мѣстами. Въ теченіе нѣсколькихъ секундъ металлъ будетъ дрожать въ воздухѣ близъ положительнаго полюса, непроводникъ—близъ отрицательнаго. Такое равновѣсіе однако крайне неустойчиво, и черезъ нѣсколько секундъ предметы сами собой помѣняются мѣстами.

b) Будучи подвѣшены одиночно, металлическія тѣльца, изъ ка-

кихъ бы металловъ они не состояли, отклоняются въ сторону отрицательнаго полюса и лишь съ трудомъ и на недолгое время могутъ быть установлены въ равновѣсіи близъ положительнаго полюса. Однако нѣкоторые металлы, какъ напр., мѣдь и цинкъ удерживаются близъ положительнаго полюса развѣ только немногимъ хуже, чѣмъ близъ отрицательнаго; другіе, какъ напр., желѣзо, лишь на самое короткое время могутъ быть установлены близъ положительнаго полюса.

Въ виду только что сказаннаго были произведены сравнительные опыты, при которыхъ металлическія тѣльца подвѣшивались между полюсами машины попарно. Во время дѣйствія машины такіе два маятника расходятся, одинъ уклоняется къ одному, другой къ другому полюсу. При этомъ, уклоненное положеніе маятника можетъ быть болѣе или менѣе устойчивымъ. Послѣднее зависитъ *отчасти* отъ того, насколько симметрично располагаются тѣльца въ уклоненномъ положеніи относительно шарообразныхъ полюсовъ. Чѣмъ болѣе поверхность тѣлецъ совпадаетъ съ касательной плоскостью къ шару полюса, и чѣмъ центральнѣе поверхность тѣлецъ касается шара, тѣмъ устойчивѣе положеніе всей системы. Весьма многочисленные опыты показали однако, что кромѣ симметричности расположенія на устойчивость системы вліяетъ вещество металлическихъ тѣлецъ: одни металлы имѣютъ склонность притягиваться преимущественно къ положительному, другіе—къ отрицательному полюсу.

Сравненіе 13 металловъ между собой даетъ докладчику поводъ думать, что эти металлы могутъ быть расположены въ такомъ рядѣ:

Zn, *Cu*, *Mg*, *Al*, *Pb*, *Sn*, *Cd*, *Ag*, *Pt*, *Au*, *Ni*, *Fe*, *Bi*;

каждый членъ этого ряда въ парѣ съ членомъ предыдущимъ стремится занять мѣсто близъ отрицательнаго полюса, въ парѣ съ членомъ послѣдующимъ—близъ положительнаго.

Относящіеся сюда опыты даютъ результаты иногда и противоположные. Докладчикъ поэтому отнюдь не считаетъ указаннаго ряда окончательно установленнымъ и утверждаетъ лишь, на основаніи весьма большого числа опытовъ, что между металлами есть различіе въ ихъ отношеніяхъ къ полюсамъ во время разряда, и что одни притягиваются преимущественно положительными, другіе—отрицательными полюсами.

Замѣчанія дѣлаютъ г. Голицинскій, И. И. Боргманъ, А. А. Добіашъ.

И. И. Боргманъ обращаетъ вниманіе докладчика на статью Д. К. Бобылева (Ж. Р. Ф. Х. О-ва. 1878 г. стр. 11).

9. Н. А. Гезехусъ дѣлаетъ сообщеніе: «Объ электризаціи фёна».

10. Б. Л. Розингъ дѣлаетъ сообщеніе: «О построеніи уравненій механики безъ помощи понятій о матеріи и движеніи».

11. Рѣшено произвести трату въ 5—10 р. на устройство шкафа для храненія дѣлъ Отдѣленія.

12. Въ библіотеку отдѣленія поступили слѣдующія книги:

В. Первенко. Мысли о теплѣ и электричествѣ, какъ о единой силѣ въ природѣ. Вып. I. Всемірное тяготѣніе и движеніе планетъ. 1901.

А. Пановъ. Всемірное тяготѣніе и его причины. 1901.

Н. Прокофьевъ. О движеніи. 1900.

Его же. Наука на порогѣ XX вѣка. 1901.

Поправки къ статьѣ А. Вышеславцева № 1 стр. 41—46.

Стран.	*Строка.*	*Напеч.*	*Слѣд. читать.*
43	3 сн.	363	367
46	15 св.	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{dt}{dp}$

Кромѣ того всѣ величины $\frac{\Delta v}{\Delta r}$ должны быть уменьшены въ 10 разъ.

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Н. Шиллера.

(Доложено на XI съѣздѣ Русскихъ Естествоиспытателей 24-го декабря 1901 г. въ С.-Петербургѣ).

I. Введеніе.

Опредѣленный классъ явленій, отмѣчаемыхъ терминомъ *тепловыхъ процессовъ*, подводится термодинамикою подъ схему механическихъ измѣненій, состоящихъ главнымъ образомъ въ непрерывной и обратимой смѣнѣ нѣкоторыхъ послѣдовательныхъ стаціонарныхъ движеній. Хотя оба основные закона термодинамики и служатъ главною точкою отправленія при построеніи вышеупомянутой механической схемы, но роли ихъ при этомъ не однозначны и существенно другъ отъ друга отличаются. Въ историческомъ ходѣ развитія термодинамики на первый планъ выдвигалась та сторона второго закона, коею этотъ послѣдній входитъ въ соприкосновеніе съ первымъ закономъ въ вопросѣ объ условіяхъ превращенія тепла въ работу. Поэтому и формулировка второго закона исторически сложилась въ такой формѣ, которая включаетъ въ себѣ понятіе о превращеніи тепла въ работу, какъ необходимое данное, устанавливаемое первымъ закономъ, безъ котораго невозможно выраженіе второго закона. Такимъ образомъ первый законъ, утверждая объ эквивалентности тепла и работы, какъ-бы устанавливаетъ самое общее соотношеніе двухъ упомянутыхъ понятій. Второй-же законъ, утверждая невозможность обратимаго кругового процесса, превращающаго въ работу тепло, занимаемое отъ одного и того же источника постоянной температуры, какъ бы суживаетъ условія превращенія тепла въ работу, и служитъ слѣдовательно развитіемъ и до-

полненіемъ перваго закона. Пользуясь довольно распространеннымъ краткимъ способомъ формулировки обоихъ законовъ, можно сказать, что, съ общепринятой точки зрѣнія, первый законъ основанъ на невозможности perpetuum mobile перваго рода, выражая эквивалентность тепла и работы; второй же законъ основанъ на невозможности perpetuum mobile второго рода, выражая свойства энтропіи.

Послѣдующее изложеніе имѣетъ цѣлію выяснить, что понятіе объ энтропіи можетъ быть установлено независимо отъ понятія о теплѣ, а слѣдовательно и о превращеніи тепла въ работу, и что существенное значеніе перваго закона термодинамики лежитъ въ отождествленіи термическихъ и механическихъ процессовъ, чего можно достигнуть безъ введенія вспомогательнаго понятія о количествѣ тепла. Для уясненія же того порядка сопостановленія понятій, который долженъ повести къ вышеупомянутымъ заключеніямъ, обратимъ вниманіе на нижеслѣдующія эпистемологическія разсужденія.

Результаты нашей жизненной опытности, т. е. всего переживаемаго нами, мы по свойству нашего разума не представляемъ себѣ въ видѣ чего либо-единичнаго цѣлаго, а разбиваемъ на ряды многообразій, обозначаемыхъ нами въ словахъ: вещи, явленія, факты, событія и т. п. Путемъ группированія многообразій мы стремимся прійти къ представленію о единомъ сущемъ цѣльномъ единообразіи. Способы группировки многообразій опять должны быть разсматриваемы какъ всецѣло зависящіе отъ свойствъ группирующаго разума, выражающаго ихъ въ формахъ, присущихъ этому послѣднему. Формы сопоставленія многообразій будемъ называть *формами познанія*. Къ числу такихъ формъ познанія относятся сопоставленія многообразій (т. е. вещей, фактовъ, явленій и т. п.) во времени, въ пространствѣ, въ матеріи, въ величинѣ, въ причинности и т. д. Формы познанія, которыя не могутъ быть опредѣлены или описаны при помощи другихъ формъ, будемъ называть *апріорными*.

Познавательные процессы представляютъ собою такія же явленія въ области переживаемаго, какъ и всякія другія многообразія, а потому подлежатъ тѣмъ же пріемамъ обсужденія, какъ любые данные факты. Тотъ процессъ познаванія, отдѣльные моменты коего наиболѣе поддаются систематизаціи, представляясь намъ въ цѣлесообразной связи другъ съ другомъ, мы называемъ процессомъ *научнаго* познаванія. Наличность пріемовъ научнаго познаванія указываетъ намъ на существованіе особыхъ дисциплинъ, содержаніе коихъ состоитъ въ планомѣрномъ сопоставленіи апріорныхъ формъ познанія въ смыслѣ построенія математическихъ, геометрическихъ,

кинематическихъ и механическихъ схемъ, по коимъ является возможнымъ распредѣлять тѣ или другія группы переживаемыхъ многообразій. Понятно, что не всѣ стороны явленій могутъ укладываться въ выработанныя до сихъ поръ наукою схемы, что многообразій больше, нежели готовыхъ пріемовъ къ ихъ сопоставленію, и что задача науки состоитъ въ прогрессивномъ уменьшеніи упомянутой выше разности. Рядъ точныхъ схематическихъ построеній изъ апріорныхъ формъ познанія пока заканчивается механикою, исчерпывающею только три апріорныхъ формы представленія многообразій: во времени, въ пространствѣ и въ матеріи. Та область научныхъ изслѣдованій, которая по тѣмъ или другимъ признакамъ отмѣчается названіемъ *физики*, можетъ быть характеризована наличностію одного общаго направленія: разысканія такихъ сторонъ наблюдаемыхъ явленій, которыя подходятъ подъ механическую схему сопоставленія многообразій. Не ко всѣмъ, однако, явленіямъ, входящимъ въ область физическихъ изслѣдованій, механическая схема приложена доселѣ во всей своей полнотѣ, со всѣми подробностями предполагаемой картины движенія. Механическая схема, въ приложеніи къ наличному составу наблюденій и опытовъ, доходитъ во многихъ случаяхъ только до нѣкоторыхъ общихъ кинематическихъ и кинетическихъ образовъ, не имѣя пока достаточнаго количества данныхъ для пополненія схемы подробностями движеній въ общихъ чертахъ установленной механической системы. Въ однихъ явленіяхъ возможно только указать тѣ многообразія, которыя подлежатъ наименованію силами; въ другихъ мы находимъ то, чему можно приписать названіе энергіи; третьи легко подводятся подъ признаки консервативной системы, и т. п. Такого рода временная незаконченность физическихъ построеній, обусловленная постепенностію развитія нашихъ научныхъ операцій, подавала даже поводъ нѣкоторымъ изслѣдователямъ сомнѣваться въ пригодности механическихъ схемъ, въ ихъ настоящемъ видѣ. Были высказываемы предположенія, что, если понятіе о движеніи массъ и приложимо къ болѣе простымъ и, такъ сказать, грубымъ явленіямъ, то это понятіе оказывается уже непригоднымъ для схематизаціи болѣе тонкихъ явленій, для коихъ должна-де болѣе подходитъ энергетическая схема, только въ частномъ случаѣ включающая въ себѣ то понятіе объ энергіи, которое дается понятіемъ о движеніи массъ.

Прослѣдивши исторически ходъ схематизаціи многообразій, составляющихъ область физики, мы замѣтимъ, что не для всѣхъ изъ нихъ возможно было сразу полное построеніе механическаго

образа, хотя-бы и въ самыхъ общихъ чертахъ. Группировкѣ многообразiй въ механическую схему въ большинствѣ случаевъ предшествовали кинематическiе образы, прежде которыхъ строились геометрическiя схемы, предшествуемыя въ свою очередь разработкою количественныхъ отношенiй. Поэтому, если мы желаемъ дать себѣ отчетъ въ построенiи той или другой физической теорiи, или, какъ принято выражаться, въ *объясненiи* того или другого физическаго явленiя, то мы должны строго обособить другъ отъ друга заключенiя просто количественныя, геометрическiя, кинематическiя и механическiя, ибо могутъ быть выводы и законы, формулированные только при помощи понятiя о величинѣ, или, напримѣръ, только при помощи понятiй о времени и пространствѣ, независимые отъ какихъ либо механическихъ схемъ, строимыхъ при помощи еще третьяго понятiя о матерiи. Такъ, классификацiя тоновъ не зависитъ отъ какой бы то не было механической схемы звуковъ колебанiй. Геометрическiе законы свѣтового отраженiя и преломленiя, простого и двойного, векторiальныя свойства луча въ явленiяхъ интерференцiи и поляризацiи устанавливаются независимо отъ какой-либо механической схемы свѣтовыхъ колебанiй. Механическая схема возникаетъ уже послѣ того, какъ всякiе подобные законы установлены, но никакъ не прежде. Попытки преждевременнаго перехода къ механическому образу кончаются крушенiемъ теорiи, какъ это случилось съ теорiею упругаго эфира и какъ можетъ случиться съ кинетическою теорiею газовъ.

Подобнымъ же образомъ и въ ученiи о теплѣ одни законы формулируются только при помощи механической схемы, теряя свой смыслъ внѣ представленiя о движенiи массъ; другiе же законы сохраняютъ свое значенiе внѣ всякаго механическаго образа, оставаясь на почвѣ чисто количественныхъ соотношенiй между условно составленными группами величинъ, и служатъ только вспомогательными обобщенiями на пути къ окончательной механической схематизацiи.

II. Температура и температурные параметры.

Къ классу термическихъ измѣненiй даннаго тѣла должны быть отнесены вообще такiя, которыя могутъ быть связаны съ измѣненiемъ температуры этого же самаго тѣла или другихъ тѣлъ. Поэтому понятiе о температурѣ является основнымъ для всѣхъ тепловыхъ явленiй. Температуру можно опредѣлить какъ такое состоянiе тѣла, которое соотвѣтствуетъ тому или другому изъ нашихъ

ощущенiй, характеризуемыхъ сужденiями: холодно, тепло, теплѣе, горячо и т. п. Приведенное опредѣленiе не зависитъ очевидно отъ какой-либо механической или иной схемы, подъ которую могло бы быть подведено упомянутое состоянiе тѣла, обусловливающее ощущенiе температуры. Наблюденiя показываютъ намъ, что существуютъ условiя, при которыхъ различныя тѣла принимаютъ одну и ту же температуру, т. е. представляются намъ одинаково теплыми или одинаково холодными. Будемъ считать, что такiя условiя соотвѣтствуютъ *тепловому равновѣсiю* тѣлъ. Опытъ показываетъ, что любое тѣло можетъ быть приведено въ тепловое равновѣсiе съ любымъ другимъ тѣломъ. Отсюда является возможность отличать температуры всякаго тѣла другъ отъ друга только при помощи одного какого-нибудь произвольно выбраннаго тѣла, приводимаго въ тепловое равновѣсiе съ тѣмъ или другимъ испытуемымъ тѣломъ. Такое тѣло есть *термометръ.* Измѣрить температуру значитъ установить возможность отличать другъ отъ друга разныя температуры (выбраннаго термометра) по тому же способу, какой нами установленъ для отличiя другъ отъ друга величинъ. Тѣ многообразiя, которыя доступны нашему пониманiю съ точки зрѣнiя величины, со всѣми ея свойствами, устанавливаемыми математикою, суть *измѣряемыя многообразiя.* Изъ всѣхъ многообразiй непосредственно практически доступно для насъ измѣренiе длины; и къ этому измѣренiю сводятся измѣренiя всѣхъ другихъ многообразiй, доступныхъ представленiю въ видѣ величинъ, начиная со времени и съ массы и кончая сложными электромагнитными величинами. Поэтому и численное выраженiе температуры возможно по стольку, по скольку можно установить параллелизмъ отличаемыхъ другъ отъ друга температуръ, съ одной стороны, и различныхъ численныхъ значенiй какихъ-либо измѣряемыхъ величинъ, съ другой стороны. Такъ какъ опытъ свидѣтельствуетъ намъ о существованiи подобнаго параллелизма, то численное отличiе температуръ другъ отъ друга можетъ быть произведено, и дѣйствительно производится по нижеслѣдующей схемѣ.

Пусть A будетъ та величина, которая измѣняется однозначно и непрерывно, убывая или прибывая съ температурою тѣла, выбраннаго за термометръ. Пусть A_t, A_0 и A_{100} будутъ значенiя упомянутой величины, соотвѣтствующiя измѣряемой температурѣ, температурѣ тающаго льда и температурѣ кипящей воды. Принимая за величину одного градуса (т. е. за температурную единицу) сотую долю измѣненiя величины A между ея значенiями A_0 и A_{100}, т. е.

$$\frac{A_{100} - A_0}{100},$$

мы получимъ число градусовъ t въ интервалѣ измѣненія A между его значеніями A_0 и A_t въ видѣ отношенія.

$$t = \frac{A_t - A_0}{(A_{100} - A_0)} : \frac{1}{100} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

причемъ t и будетъ число, представляющее положительную или отрицательную величину температуры, въ обѣ стороны отъ нуля, соотвѣтствующаго температурѣ тающаго льда.

Точно также, какъ для термометрическаго тѣла намѣчается параметръ A, измѣняющійся съ температурою, могутъ быть для всякаго иного тѣла разысканы свои параметры, величины коихъ опредѣляютъ температуру разсматриваемаго тѣла, выраженную конечно численно при помощи основного термометрическаго параметра A. Упомянутые параметры могутъ быть названы *температурными параметрами* даннаго тѣла. Обозначая величины этихъ послѣднихъ черезъ a_0; a_1, $\ldots a_k$ для какой-нибудь температуры t даннаго тѣла, измѣренной произвольно выбраннымъ термометромъ, мы получимъ упомянутое выше функціональное соотношеніе въ видѣ:

$$t = \varphi\ (a_0,\ a_1,\ \ldots a_k), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

что и представитъ собою такъ называемое *уравненіе состоянія* для даннаго тѣла. Температурными параметрами, входящими въ уравненіе состоянія, не исчерпываются всѣ измѣряемыя величины, характеризующія данное тѣло въ отношеніи къ условіямъ измѣненія его температуры, ибо каждый изъ температурныхъ параметровъ можетъ вообще выражаться въ функціи какихъ-либо новыхъ перемѣнныхъ и остальныхъ параметровъ. Кромѣ того должно отмѣтить, что понятіе объ уравненіи состоянія не связано ни съ какой особой схемой тепловыхъ явленій.

III. Термическіе параметры и термическое общеніе.

Уравненіе состоянія свидѣтельствуетъ намъ, что измѣненіе температуры даннаго тѣла вполнѣ опредѣляется измѣненіями температурныхъ параметровъ. Измѣненія же этихъ послѣднихъ, а слѣдовательно и измѣненія температуры, могутъ быть двоякаго характера. Или они находятся въ зависимости отъ измѣненій параметровъ, характеризующихъ тепловое состояніе другихъ тѣлъ, или происходятъ независимо отъ этихъ послѣднихъ. Въ первомъ случаѣ данное тѣло находится въ *термическомъ общеніи* съ другими тѣлами; во второмъ случаѣ данное тѣло остается *термически изолированнымъ*

отъ другихъ тѣлъ. Въ случаѣ термическаго общенія между различными тѣлами должно существовать нѣкоторое функціональное соотношеніе между измѣненіями величинъ, характеризующихъ тепловое состояніе этихъ тѣлъ. Наличностію подобнаго соотношенія и опредѣляется самое существованіе термическаго общенія. Измѣненія температурныхъ параметровъ термически изолированнаго тѣла можно представить себѣ зависящими только отъ измѣненій величинъ, характеризующихъ тепловое состояніе того же самаго тѣла. Упомянутыя величины могутъ быть въ то же время температурными параметрами; но могутъ и не быть таковыми, не входя въ уравненіе состоянія тѣла, обусловливая однако своими измѣненіями измѣненія температурныхъ параметровъ.

Представимъ себѣ, напримѣръ, что изъ всѣхъ температурныхъ параметровъ даннаго тѣла только для одного оставлена свобода произвольно измѣняться, тогда какъ остальные температурные параметры какъ-либо закрѣплены и должны оставаться неизмѣнными. Въ такомъ случаѣ опытъ показываетъ, что измѣненія свободнаго параметра могутъ осуществиться или при посредствѣ измѣненій въ другомъ тѣлѣ, т. е. при помощи термическаго общенія этого послѣдняго съ первымъ, или при посредствѣ измѣненій какихъ-либо новыхъ параметровъ въ томъ же самомъ первомъ тѣлѣ, не входящихъ въ уравненіе состоянія и остающихся незакрѣпленными. Такъ напримѣръ, система, состоящая изъ жидкости и ея насыщеннаго пара, обладаетъ только однимъ температурнымъ параметромъ, ибо температура такой системы вполнѣ опредѣляется соотвѣтствующею упругостью пара. Измѣненіе же упругости пара можетъ быть осуществлено или посредствомъ термическаго общенія съ какимъ-либо другимъ тѣломъ, называемымъ въ этомъ случаѣ источникомъ тепла, или при помощи измѣненія объема системы (внѣшнимъ давленіемъ) безъ участія термическаго общенія, что повлечетъ за собою поглощеніе или освобожденіе такъ называемаго скрытаго тепла и обусловитъ соотвѣтственно пониженіе или повышеніе температуры. Точно также, наоборотъ, измѣненіе только одного объема разсматриваемой системы, при постоянной температурѣ, можетъ быть осуществлено не иначе, какъ при помощи термическаго общенія.

Если будетъ термически изолировано такое тѣло, всѣ термическіе параметры котораго суть въ то же время и температурные параметры, то измѣненіе одного изъ этихъ параметровъ должно сопровождаться измѣненіемъ по крайней мѣрѣ еще одного другого. Въ противномъ случаѣ измѣненіе единственнаго только температур-

наго параметра должно быть приписано термическому общенію съ какимъ либо другимъ тѣломъ, каковое заключеніе выразилось бы въ болѣе привычныхъ терминахъ сужденіемъ, что разсматриваемое тѣло, коему принадлежитъ вышеупомянутый единственно измѣнившійся параметръ, откуда-то получило тепло или куда-то его отдало. Такъ, напримѣръ, извѣстное уравненіе состоянія газа содержитъ два температурныхъ параметра: упругость газа и его объемъ. Если одинъ изъ этихъ параметровъ остается неизмѣннымъ, то измѣненія другого могутъ быть произведены только при помощи термическаго общенія разсматриваемаго газа съ другимъ тѣломъ. Если же газъ термически изолированъ и измѣненіе его температуры производится при помощи сжатія или расширенія, то соотвѣтствующія измѣненія объема являются необходимо связанными съ измѣненіями упругости.

Такимъ образомъ мы приходимъ къ заключенію, что процессъ измѣненія температуры даннаго тѣла можетъ характеризоваться не только измѣненіями температурныхъ параметровъ, но еще измѣненіями и другихъ величинъ, не входящихъ въ уравненіе состоянія. Такія величины, вмѣстѣ съ температурными параметрами, составятъ одинъ классъ *термическихъ параметровъ*, подходящихъ подъ одно общее опредѣленіе. А именно: *термическіе параметры суть такія величины, коихъ измѣненія функціонально связаны съ измѣненіями температуры даннаго тѣла.* Если измѣненія термическихъ параметровъ одного тѣла зависятъ отъ измѣненій термическихъ параметровъ другого тѣла, то оба тѣла должны считаться въ термическомъ общеніи другъ съ другомъ. Если измѣненія термическихъ параметровъ даннаго тѣла не зависятъ отъ измѣненій параметровъ другихъ тѣлъ, то это тѣло должно считаться термически изолированнымъ. Въ такомъ случаѣ, однако, какъ было разъяснено выше, измѣненія параметровъ должны зависѣть другъ отъ друга.

IV. **Адіабатныя измѣненія тѣлъ.**

Измѣненія термическихъ параметровъ какого либо тѣла, происходящія независимо отъ термическихъ процессовъ въ другихъ тѣлахъ, называются *адіабатными измѣненіями.* Для того чтобы измѣненія могли считатьси адіабатными, необходима наличность по крайней мѣрѣ двухъ измѣняющихся термическихъ параметровъ, ибо измѣненіе единственнаго только термическаго параметра служитъ уже признакомъ термическаго общенія. Предположимъ теперь, что одинъ изъ термическихъ параметровъ a_i нѣкотораго тѣла измѣнился на величину Δa_i при чемъ параметры и другихъ тѣлъ, можетъ быть,

тоже претерпѣли тѣ или другія измѣненія. Въ такомъ случаѣ измѣненіе Δa_i только тогда можетъ считаться независимымъ отъ этихъ послѣднихъ, когда рядомъ съ параметромъ a_i найдется въ томъ же тѣлѣ по крайней мѣрѣ еще одинъ термическій параметръ a_j, измѣняющійся совмѣстно съ первымъ на нѣкоторую величину Δa_j, и притомъ такъ, что значенія Δa_i и Δa_j вполнѣ другъ черезъ друга опредѣляются, т. е. когда существуетъ нѣкоторое однозначное соотношеніе:

$$f(\Delta a_i\ ,\quad \Delta a_j\ )=0. \qquad \ldots\ldots \qquad (3)$$

Иначе упомянутыя измѣненія не могутъ быть названы адіабатными. Величины, независящія отъ Δa_i и Δa_j и входящія въ уравненіе (3), могутъ быть вообще функціями всѣхъ термическихъ параметровъ разсматриваемаго тѣла, такъ какъ форма соотношенія (3) можетъ зависѣть отъ соотвѣтствующаго термическаго состоянія тѣла. Подобное же разсужденіе относится къ любой парѣ термическихъ параметровъ. Если измѣняются всѣ термическіе параметры даннаго тѣла, то измѣненіе будетъ тогда адіабатное, когда приращеніе любого изъ параметровъ можетъ быть вполнѣ опредѣлено только черезъ измѣненія остальныхъ параметровъ. Если мы поэтому обозначимъ чрезъ a_0, a_1, . . . a_n всѣ термическіе параметры даннаго тѣла, считая въ томъ же числѣ и температурные параметры a_0, a_1 . . . . a_k $(k<n)$ и если мы обозначимъ черезъ Δa_0, Δa_1. . Δa_n соотвѣтствующія измѣненія этихъ параметровъ, то признакомъ адіабатнаго характера упомянутыхъ измѣненій будетъ существованіе однозначнаго функціональнаго соотношенія

$$F\,(\Delta a_0\ ,\ \Delta a_1\ \ldots\ \Delta a_n)=0, \qquad \ldots\ldots \qquad (4)$$

которое въ частномъ случаѣ превращается въ ур. (3).

Такъ какъ измѣненія термическихъ параметровъ могутъ совершаться непрерывно, то приращенія Δa_0, Δa_1, . . . Δa_n могутъ принимать безконечно малыя значенія da_0, da_1, . . da_n. Въ такомъ случаѣ уравненіе (4) приметъ видъ:

$$A_0 da_0 + A_1 da_1 + \ldots + A_n da_n = 0, \qquad \ldots\ldots \qquad (5)$$

причемъ коеффиціенты A_0, A_1, . . . A_n должно разсматривать вообще какъ функціи a_0, a_1, . . a_n.

V. Понятіе объ энтропіи.

Дифференціальное уравненіе (5), характеризующее процессъ адіабатныхъ измѣненій даннаго тѣла, вообще можетъ или не можетъ имѣть интегралъ. Въ первомъ случаѣ мы приходимъ къ нѣкоторому соотношенію между адіабатно измѣняющимися термическими параметрами,

которое позволяетъ въ любой стадіи процесса опредѣлить любой изъ параметровъ по всѣмъ остальнымъ. Во второмъ случаѣ такой возможности не существуетъ, и значеніе каждаго параметра зависитъ не только отъ значеній остальныхъ, но также и отъ тѣхъ измѣненій, которыя эти значенія претерпѣваютъ въ теченіе процесса. Рѣшеніе вопроса о возможности интегрированія уравненія (5) зависитъ отъ того, имѣемъ-ли мы дѣло съ обращаемыми параметрами или съ необращаемыми.

Обращаемые параметры можно опредѣлить какъ такіе, которые при всякихъ своихъ значеніяхъ, въ предѣлахъ ихъ возможныхъ измѣненій, могутъ получать какъ положительныя, такъ и отрицательныя произвольныя приращенія. Соотвѣтственно вышесказанному всякіе процессы измѣненій обратимыхъ параметровъ будутъ также обратимы; каждый такой процессъ въ любой своей стадіи можетъ принять обратное теченіе и пройти снова всѣ предыдущія стадіи въ обратномъ смыслѣ. Необратимые параметры могутъ измѣняться только въ одномъ смыслѣ, или только увеличиваясь или только уменьшаясь; поэтому соотвѣтствующіе необратимые процессы не могутъ быть повернуты обратно съ повтореніемъ совершившагося. Кромѣ того необратимость параметровъ можетъ быть *существенною* и *случайною*. Одни параметры по своему естественному свойству не могутъ ни при какихъ условіяхъ претерпѣвать обратимыхъ измѣненій; напримѣръ, время, которое не можетъ убывать; работа противъ тренія, которая всегда положительна и запасъ которой тоже не можетъ убывать; работа внѣшнихъ силъ, обусловливающихъ измѣненіе формы и объема мягкихъ тѣлъ, и т. п. Такого рода параметры могутъ быть названы *кинематически необратимыми*. Другіе необращаемые параметры становятся таковыми случайно, вслѣдствіе того, что они приходятъ въ функціональную зависимость отъ существенно необратимыхъ параметровъ. Потому ихъ можно назвать *кинетически необратимыми*. Такъ напримѣръ, предположимъ, что нѣкоторый обратимый параметръ началъ измѣняться, пріобрѣтая конечную скорость; въ такомъ случаѣ его скорость можетъ получить положительныя и отрицательныя приращенія; самый же параметръ можетъ при этомъ или только убывать съ перемѣнною скоростію, или только прибывать; а потому и получаетъ характеръ необращаемаго параметра [1]). Опытъ учитъ, что всегда найдутся

---

[1]) Строго говоря, существуетъ только одинъ необращаемый параметръ — время. Другіе существенно необратимые параметры представляются таковыми вслѣдствіе существованія ихъ нерасторжимой зависимости отъ времени.

способы повысить или понизить температуру любого тѣла. Поэтому температура должна считаться существенно обратимымъ параметромъ; а также будутъ существенно обратимы и всѣ температурные параметры a_0, a_1, . . . a_k, ибо черезъ нихъ при всякихъ обстоятельствахъ опредѣляется существенно обратимая температура. Однако, опытъ же показываетъ, что коль скоро устанавливается термическое общеніе двухъ тѣлъ, имѣющихъ различныя температуры, то измѣненія температуръ и прочихъ термическихъ параметровъ обоихъ тѣлъ идутъ уже необратимо. Точно также становятся необратимыми термическія измѣненія такого тѣла, разныя части котораго находятся при разныхъ температурахъ. Отсюда слѣдуетъ между прочимъ то заключеніе, что для осуществленія всевозможныхъ произвольныхъ измѣненій термическихъ параметровъ недостаточно одного только его термическаго общенія съ однимъ и тѣмъ же другимъ тѣломъ, имѣющимъ другую температуру. Необходимо послѣдовательное общеніе съ различными тѣлами, то болѣе высокой, то болѣе низкой температуры, или общеніе съ однимъ и тѣмъ же тѣломъ, но обладающимъ всегда тою же самою температурою, какъ и первое. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ процессъ термическаго общенія будетъ обусловленъ произволомъ измѣненій нѣкотораго обратимаго параметра второго тѣла.

Для состояній тѣла, характеризуемыхъ обратимыми параметрами, возможны замкнутые круговые процессы измѣненій, при которыхъ параметры, послѣ ряда послѣдовательныхъ произвольно выбранныхъ измѣненій, принимаютъ одновременно свои первоначальныя значенія. Такія круговые процессы безусловно осуществимы, когда приращенія параметровъ могутъ совершаться независимо другъ отъ друга. Въ случаѣ адіабатнаго термическаго процесса измѣненія параметровъ связаны между собою уравненіемъ (5), и потому для одного изъ нихъ возвращеніе къ своему первоначальному значенію въ концѣ всякаго кругового процесса не является безусловно возможнымъ [1]). Итакъ, предположимъ, что тѣло претерпѣваетъ рядъ адіабатныхъ измѣненій, въ концѣ которыхъ одинъ изъ термическихъ параметровъ оказывается измѣненнымъ, тогда какъ всѣ прочіе параметры возвращаются къ своимъ первоначальнымъ значеніямъ. Но мы уже видѣли, что состоявшееся измѣненіе одного только термическаго параметра возможно лишь въ томъ предположеніи, что или

[1]) Понятно, что если бы связь существовала не между приращеніями параметровъ, а между самими параметрами, то это обстоятельство уже не ограничивало бы возможности осуществленія замкнутаго кругового процесса.

соотвѣтственно ему произошло измѣненіе какого-либо термическаго параметра въ другомъ тѣлѣ, или произошло измѣненіе нѣкотораго недосчитаннаго параметра того же самаго разсматриваемаго тѣла. Первое предположеніе противорѣчитъ условію, что разсматриваемое измѣненіе есть адіабатное. Второе предположеніе можетъ имѣть мѣсто, когда недосчитанный параметръ принадлежитъ къ числу необратимыхъ, т. е. когда нѣкоторая часть кругового процесса произошла необратимо вслѣдствіе наступившаго измѣненія нѣкоторыхъ необратимыхъ параметровъ, остававшихся прежде неизмѣнными. Поэтому мы должны прійти къ нижеслѣдующему заключенію.

При обратимомъ адіабатномъ процессѣ каждый термическій параметръ разсматриваемаго тѣла долженъ принять свое первоначальное значеніе, когда всѣ остальные термическіе параметры тоже приходятъ къ своимъ начальнымъ значеніямъ.

Вышеупомянутое условіе, которой должно выполняться термическими параметрами при всякомъ обратимомъ адіабатномъ круговомъ процессѣ, равносильно требованію, чтобы на всѣхъ стадіяхъ процесса каждый термическій параметръ могъ быть однозначно опредѣленъ черезъ всѣ остальные, т. е. чтобы существовала функціональная связь между параметрами. Слѣдовательно, всякое соотношеніе между безконечно малыми приращеніями параметровъ при адіабатномъ процессѣ можетъ быть получено путемъ дифференцированія по параметрамъ вышеупомянутаго функціональнаго соотношенія. Другими словами, уравненіе (5) должно имѣть интегралъ, который и представитъ это самое соотношеніе между параметрами. Обозначая черезъ σ функцію, дифференціалъ коей пропорціоналенъ лѣвой части уравненія (5), т. е. выраженію

$$A_0 da_0 + A_1 da_1 + \ldots + A_n da_n,$$

мы получаемъ изъ упомянутаго уравненія:

$$\sigma(a_0, a_1, .. a_n) = \text{const.} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

или, исключая изъ (6) параметръ a_0 при помощи уравненія состоянія:

$$s(t, a_1, a_2, .. a_n) = \text{const.}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Такимъ образомъ, мы видимъ, *что всегда существуетъ нѣкоторая опредѣленная функція обратимыхъ термическихъ параметровъ даннаго тѣла, которая сохраняетъ постоянное значеніе, когда термическое состояніе тѣла измѣняется обратимымъ адіабатнымъ процессомъ.*

Такъ какъ уравненіе (5) должно соотвѣтствовать только адіабатному процессу, то функціи A_0, A_1, . . A_n не могутъ ни при какихъ значеніяхъ аргументовъ a_0, a_1, . . .a_2 обращаться въ нуль, всѣ вмѣстѣ или каждая отдѣльно. Дѣйствительно, если бы нѣкоторыя изъ упомянутыхъ функцій, положимъ A_i, A_j, A_k . . . , могли бы обращаться въ нули при опредѣленныхъ значеніяхъ параметровъ, внутри предѣловъ возможныхъ измѣненій этихъ послѣднихъ, то для такихъ значеній могло бы удовлетвориться уравненіе

$$A_i da_i + A_j da_j + A_k da_k + \ldots = 0$$

при томъ условіи, что da_i, da_j, da_k, . . . совершенно произвольны и не связаны между собою никакимъ соотношеніемъ, а остальные параметры постоянны. А это обозначало бы, что при измѣненіяхъ значеній параметровъ, которыя обращаютъ упомянутыя функціи въ нули, исчезаетъ отличіе адіабатнаго процесса отъ всякаго иного, что быть не должно. Но такъ какъ уравненіе,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial a_0} da_0 + \frac{\partial \sigma}{\partial a_1} da_1 + \ldots \frac{\partial \sigma}{\partial a_n} da_n = 0,$$

должно воспроизводить тѣ же условія адіабатныхъ измѣненій параметровъ, какъ и уравненіе (5), то производныя

$$\frac{\partial \sigma}{\partial a_0}, \frac{\partial \sigma}{\partial a_1}, \ldots \frac{\partial \sigma}{\partial a_n}$$

ни при какихъ значеніяхъ параметровъ, внутри предѣловъ ихъ возможныхъ измѣненій, не должны обращаться въ нули. Отсюда заключаемъ, что *функція* σ, *внутри предѣловъ возможныхъ измѣненій ея аргументовъ, а также и функція* s, *не могутъ имѣть наибольшихъ или наименьшихъ значеній, а должны измѣняться, или непрерывно прибывая, или непрерывно убывая.*

Легко видѣть, что всякая непрерывно прибывающая или непрерывно убывающая функція аргумента s будетъ имѣть по отношенію къ адіабатному процессу тѣ же свойства, какъ и ея аргументъ s; то есть полный дифференціалъ такой функціи по параметрамъ, приравненный нулю, выразитъ соотношеніе между адіабатными измѣненіями параметровъ. Различные адіабатные процессы одного и того же тѣла могутъ очевидно отличаться другъ отъ друга соотвѣтствующими постоянными значеніями той функціи, которая остается при этихъ процессахъ неизмѣнною. Та функція аргумента s, съ помощію разныхъ значеній которой будетъ условлено измѣрять отличіе адіабатныхъ процессовъ другъ отъ друга, назовется *энтропіею.* Такимъ образомъ если нѣкоторая функція $S(s)$ будетъ представлять энтропію, то функція s представитъ *аргументъ энтропіи.*

Изъ вышеприведеннаго опредѣленія энтропіи слѣдуетъ, что ея величина можетъ быть измѣнена или при помощи термическаго общенія, или посредствомъ возникновенія необратимыхъ измѣненій.

VI. Измѣненіе энтропіи термическимъ общеніемъ.

Тѣла, находящіяся въ термическомъ общеніи только другъ съ другомъ, можно разсматривать какъ одно тѣло, измѣняющееся адіабатно. Если измѣненія такой сложной термической системы происходятъ обратимо, то къ нимъ прилагаются тѣ же разсужденія, какъ выше, которыя ведутъ къ заключенію о существованіи нѣкоторой функціи обратимыхъ термическихъ параметровъ разсматриваемыхъ тѣлъ, которая сохраняетъ свое постоянное значеніе при всякихъ обратимыхъ измѣненіяхъ состоянія этихъ тѣлъ, обусловленныхъ только лишь ихъ термическимъ общеніемъ другъ съ другомъ.

Однимъ изъ существенныхъ условій обратимости процессовъ, происходящихъ при термическомъ общеніи между одними и тѣми же тѣлами, есть то, чтобы температуры этихъ послѣднихъ не отличались другъ отъ друга. Если поэтому термическіе параметры даннаго тѣла претерпѣваютъ независимыя другъ отъ друга измѣненія, обусловленныя термическимъ общеніемъ этого тѣла съ какимъ-нибудь инымъ, то это послѣднее должно обладать кромѣ температуры или температурнаго параметра a_0 еще по крайней мѣрѣ однимъ термическимъ параметромъ (температурнымъ или нѣтъ), коего произвольныя измѣненія и могутъ обусловить независимыя другъ отъ друга измѣненія параметровъ перваго тѣла.

Итакъ, представимъ себѣ нѣсколько тѣлъ, которыя измѣняютъ обратимо свое состояніе, находясь въ термическомъ общеніи другъ съ другомъ, но будучи изолированы отъ вліянія всякихъ иныхъ тѣлъ. Пусть термическіе параметры перваго тѣла будутъ $t, a_1, a_2, \ldots a_n$, при чемъ температура t считается въ числѣ независимыхъ термическихъ параметровъ, если одинъ изъ температурныхъ параметровъ, положимъ a_0, будетъ, при помощи уравненія состоянія, выраженъ въ функціи остальныхъ температурныхъ параметровъ и самой температуры. Пусть далѣе термическіе параметры второго тѣла будутъ $t,\ b_1,\ b_2 \ldots b_p$, третьяго: $t,\ c_1, c_2, \ldots c_q$ и т. д. для всѣхъ прочихъ тѣлъ разсматриваемой системы. При всякихъ измѣненіяхъ упомятыхъ тѣлъ пусть соблюдается то условіе, что ихъ температуры не дѣлаются отличными другъ отъ друга, а получаютъ слѣдовательно одни и тѣ же приращенія. Такъ какъ описанная система тѣлъ можетъ

быть разсматриваема какъ одно термически изолированное тѣло, измѣняющееся адiабатно, то соотвѣтствующiя приращенiя всѣхъ термическихъ параметровъ должны быть связаны между собою уравненiемъ, подобнымъ (5), которое можетъ быть представлено въ такой формѣ:

$$(A_0 + B_0 + C_0 + \ldots)dt + A_1 da_1 + \ldots A_n da_n \\ + B_1 db_1 + \ldots B_p db_p \quad \ldots\ldots (8) \\ + C_1 dc_1 + \ldots C_q dc_q = 0.$$

Каждое изъ тѣлъ, входящихъ въ составъ разсматриваемой термической системы, можетъ быть однако приведено въ обратимое термическое общенiе съ любымъ постороннимъ тѣломъ, и если это послѣднее обладаетъ не менѣе, чѣмъ двумя независимыми термическими параметрами, то при помощи ихъ измѣненiй могутъ быть произведены въ первомъ тѣлѣ тѣ же самые термическiе процессы, какiе въ немъ происходили, когда оно входило въ составъ системы, характеризуемой уравненiемъ (8). Поэтому коэффицiенты $A_0, A_1 \ldots A_n$ должны зависѣть только отъ параметровъ перваго тѣла; коэффицiенты $B_0, B_1, \ldots B_p$—только отъ параметровъ второго тѣла, и т. д. Кромѣ того должно имѣть въ виду, что изъ всѣхъ возможныхъ термическихъ измѣненiй, претерпѣваемыхъ тѣлами, соединенными въ разсматриваемую систему, не исключаются такiе процессы, при которыхъ каждое изъ тѣлъ системы измѣняется независимо отъ другихъ, сохраняя постоянство своей энтропiи такъ же, какъ будто оно было термически изолировано. Такимъ образомъ изъ вышесказаннаго явствуетъ, что интегралъ уравненiя (8) долженъ представиться въ видѣ:

$$\psi_1(s_1) + \psi_2(s_2) + \ldots = \text{const.}, \quad \ldots\ldots (9)$$

причемъ s_1, s_2 и т. д. суть аргументы энтропiи для перваго, второго и т. д. тѣлъ системы, а ψ_1, ψ_2, . . суть нѣкоторыя непрерывно прибывающiя или непрерывно убывающiя функцiи каждаго изъ этихъ аргументовъ.

VII. Механическая схема обратимыхъ термическихъ измѣненiй.

Коль скоро опытомъ установлено существованiе измѣряемыхъ величинъ, характеризующихъ измѣненiе термическаго состоянiя тѣлъ, то является возможность задаться вопросомъ о приведенiи количественныхъ данныхъ въ механическую схему и объ описанiи термическихъ процессовъ какъ явленiй движенiя массъ. Для упомянутой цѣли потребно прежде всего разыскать, существуютъ ли между величинами, опредѣляющими термическiя свойства тѣлъ, такiя, къ

коимъ прилагались-бы обозначенія: скорость, ускореніе, сила, количество движенія, работа, энергія и т. п. Опытъ учитъ насъ, что термическіе процессы сопровождаются дѣйствіемъ внѣшнихъ силъ на термически измѣняющееся тѣло, что точки приложенія этихъ силъ перемѣщаются съ измѣненіемъ термическихъ параметровъ, и что не существуетъ такихъ термическихъ параметровъ, за исключеніемъ температуры, измѣненія коихъ не обусловливались бы соотвѣтственною приложенною силою. Такимъ образомъ термическіе процессы сопровождаются работою внѣшнихъ силъ. Очевидно, что въ случаѣ обратимыхъ процессовъ измѣненія параметровъ, производимыя внѣшними силами, должны совершаться безъ ускореній и независимо отъ времени, т. е. съ безконечно малыми скоростями. Такимъ образомъ работающія силы являются при обратимыхъ процессахъ уравновѣшенными. Работа внѣшнихъ силъ можетъ отсутствовать лишь въ томъ случаѣ, когда, при опредѣленномъ выборѣ независимыхъ параметровъ, термическій процессъ состоитъ только въ измѣненіи температуры при условіи постоянства, остальныхъ параметровъ. Если будемъ разсматривать величины t, a_1, $a_2, .. a_n$ какъ независимые термическіе параметры даннаго тѣла, то, обозначая черезъ dL величину работы внѣшнихъ силъ при безконечно малыхъ произвольныхъ измѣненіяхъ этихъ параметровъ, мы всегда составимъ для dL выраженіе вообще нижеслѣдующаго вида:

$$-dL = Kdt + P_1 da_1 + P_2 da_2 + \ldots + P_n da_n, \quad . \quad . \quad (10)$$

при чемъ очевидно, что параметры $a_1, .. a_n$ могутъ быть выражены въ функціи другихъ независимыхъ перемѣнныхъ, подобранныхъ такимъ образомъ, чтобы новый коэффиціентъ при dt обращался въ нуль [1]).

Опытъ показываетъ, что работа внѣшнихъ силъ при термическихъ процессахъ вообще отлична отъ нуля. Слѣдовательно, силы, производящія эту работу, но неизмѣняющія скоростей, уравновѣшиваются не другъ другомъ и не реакціею связей, а другими силами и кинетическими обстоятельствами движенія. Если слѣдовательно измѣняющееся термически тѣло должно быть разсматриваемо какъ нѣкоторая кинетическая система, то работа внѣшнихъ силъ, дѣйствующихъ на это тѣло, должна быть равна приращенію энергіи предполагаемой системы, если всякія другія внѣшнія дѣйствія исключены, т. е. если тѣло, съ термической точки зрѣнія, измѣняется адіабатно. Кромѣ того должна существовать возможность составить для даннаго тѣла выраженіе его энергіи такимъ образомъ, чтобы

---

[1]) См. главу XII.

величина этой послѣдней опредѣлялась однозначно термическими параметрами, поскольку ими же опредѣляется термическое состояніе тѣла. Итакъ, пусть найдена нѣкоторая однозначная функція U, выражающая величину энергіи даннаго тѣла при опредѣленныхъ значеніяхъ термическихъ параметровъ, и пусть dU будетъ безконечно малое приращеніе этой функціи при безконечно маломъ измѣненіи термическаго состоянія даннаго тѣла. Тогда разность $dU - dL$ въ томъ только случаѣ будетъ нулемъ, когда упомянутыя измѣненія происходятъ адіабатно. Если же термическое измѣненіе даннаго тѣла сопровождается его термическимъ общеніемъ съ другими тѣлами, то измѣненіе его энергіи будетъ обусловлено не одною только работою внѣшнихъ силъ, ибо, какъ показываетъ опытъ, температура этого тѣла, при существованіи термическаго общенія, будетъ измѣняться и тогда, когда всѣ прочіе термическіе параметры останутся постоянными и внѣшняя работа будетъ равна нулю. Поэтому разность $dU—dL$ не можетъ быть положена равною нулю въ общемъ случаѣ термическихъ измѣненій подъ вліяніемъ термическаго общенія. Но такъ какъ всѣ обстоятельства термическаго общенія характеризуются приращеніемъ энтропіи dS, то и разность $dU—dL$ должна выражаться нѣкоторою функціею $f(dS)$, обращающеюся въ нуль вмѣстѣ съ dS. Упомянутая функція, вслѣдствіе безконечной малости ея аргумента dS, всегда представится въ формѣ θdS, гдѣ θ есть вообще нѣкоторая функція термическихъ параметровъ разсматриваемаго тѣла. Такимъ образомъ для самаго общаго случая термическихъ измѣненій мы будемъ имѣть:

$$dU - dL = \theta dS. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Легко показать, что функція θ не зависитъ отъ исключительныхъ свойствъ даннаго тѣла на томъ основаніи, что всѣ тѣла способны принимать одинаковую температуру независимо отъ ихъ частныхъ свойствъ. Вообразивши себѣ совокупность нѣсколькихъ тѣлъ, энергія каждаго изъ которыхъ выражается соотвѣтственно функціями U_1, $U_2, \ldots U_n$, мы можемъ разсматривать эти тѣла какъ одну систему, энергія которой выразится суммою

$$U = U_1 + U_2 + \ldots + U_n, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

такъ какъ возможныя механическія вліянія упомянутыхъ тѣлъ другъ на друга, выражаемыя при помощи ихъ потенціаловъ другъ на друга, входятъ въ расчетъ при составленіи выраженія для работы силъ, внѣшнихъ по отношенію къ каждому тѣлу въ отдѣльности. Точно также работа силъ dL, внѣшнихъ по отношенію ко

всей системѣ, выразится суммою работъ силъ, внѣшнихъ по отношенію къ каждому тѣлу въ отдѣльности, ибо сумма работъ взаимныхъ силъ дѣйствующихъ между тѣлами, можетъ быть разсматриваема или какъ добавочное отрицательное приращеніе энергіи всей системы, или какъ добавочная работа силъ, внѣшнихъ по отношенію ко всей системѣ. Слѣдовательно вообще:

$$dL = dL_1 + dL_2 + \ldots + dL_n \quad \ldots \ldots (13)$$

Если мы обозначимъ черезъ dS энтропію всей системы, то на основаніи предыдущаго мы должны имѣть, при условіи, что температура всѣхъ тѣлъ одинакова и одинаково измѣняется:

$$\theta dS = \theta_1 dS_1 + \theta_2 dS_2 + \ldots + \theta_n dS_n \quad \ldots \quad (14)$$

при чемъ измѣненія dS_1, dS_2, . . dS_n совершенно произвольны и другъ отъ друга независимы. Но такъ какъ на основаніи ур. (9) мы можемъ написать:

$$S = \Psi_1(S_1) + \Psi_2(S_2) + \ldots + \Psi_n(S_n). \quad . \quad . \quad (14^1)$$

гдѣ Ψ_1, Ψ_2, . . Ψ_n суть нѣкоторыя непрерывно убывающія или непрерывно прибывающія функціи аргументовъ S_1, S_2 . . S_n, то мы заключаемъ, что

$$\begin{gathered} \Psi_1 = S_1,\ \Psi_2 = S_2\ \ldots\ \Psi_n = S_n, \\ \theta = \theta_1 = \theta_2 = \ldots = \theta_n, \end{gathered} \quad \ldots \ldots (15)$$

т. е. что функція θ должна быть одинакова для всѣхъ тѣлъ. Такъ какъ изъ всѣхъ термическихъ параметровъ разсматриваемыхъ тѣлъ можетъ быть произвольно сдѣлана одинаковою для всѣхъ тѣлъ только температура, то *функція θ можетъ быть или одинаковою для всѣхъ тѣлъ функціею температуры, или постоянною величиною.* Если θ есть постоянная величина, то является невозможнымъ существованіе такихъ круговыхъ процессовъ, при которыхъ внѣшнія силы совершаютъ отличную отъ нуля интегральную работу, ибо изъ ур. (11) очевидно, что постоянномъ θ мы будемъ всегда имѣть для замкнутаго ряда измѣненій:

$$\sum dL = \int dU' - \theta \int dS = 0 \ldots \ldots (16)$$

Но такъ какъ опытъ удостовѣряетъ въ существованіи такихъ замкнутыхъ процессовъ, для которыхъ интегральная работа внѣшнихъ силъ отлична отъ нуля [1]), то *θ не можетъ быть постоянною величиною, а слѣдовательно можетъ быть только одинаковою для всѣхъ тѣлъ функціею температуры.*

---

[1]) Достаточно указать на паровыя машины.

VIII. Свойства функціи θ.

Функція θ при всякомъ значеніи своего аргумента сохраняетъ одинъ и тотъ же знакъ. Дѣйствительно, предположимъ, что при нѣкоторомъ термическомъ процессѣ даннаго тѣла всѣ его параметры $a_1, a_2 \ldots a_n$ остаются постоянными, а измѣняется одна температура; кромѣ того предположимъ, что упомянутые параметры выбраны такъ, что въ выраженіи (10) для dL коеффиціентъ K обращается въ нуль. Въ такомъ случаѣ, при $da_1 = da_2 = \ldots = da_n = 0$, также и $dL = 0$, и уравненіе (11) даетъ:

$$dU = \theta \frac{\partial S}{\partial t} dt \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Представимъ себѣ затѣмъ нѣкоторое другое тѣло, измѣняющееся подобно первому, при условіи $dL = 0$, но обладающее другою температурою t'. Тогда мы будемъ имѣть точно также:

$$dU' = \theta' \frac{\partial S'}{\partial t'} dt' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

Если оба тѣла изолированы отъ другихъ тѣлъ и ихъ измѣненія обусловлены только ихъ взаимнымъ термическимъ общеніемъ, то должно быть

$$dU + dU' = 0,$$

а слѣдовательно

$$\theta \frac{\partial S}{\partial t} dt + \theta' \frac{\partial S'}{\partial t'} dt' = 0 \quad \ldots\ldots \quad (19)$$

Но опытъ показываетъ, что dt и dt' всегда будутъ имѣть разные знаки, и притомъ такъ, что dt будетъ положительно или отрицательно, смотря по тому, будетъ-ли $t < t'$ или $t > t'$. А такъ какъ оба случая одинаково возможны, то отсюда слѣдуетъ, что уравненіе (19) возможно подъ условіемъ, чтобы всякія

$$\theta \frac{\partial S}{\partial t} \text{ и } \theta' \frac{\partial S'}{\partial t'}$$

всегда имѣли одинакіе знаки. Но энтропія S вообще не можетъ имѣть наибольшихъ или наименьшихъ значеній внутри предѣловъ возможныхъ измѣненій своихъ аргументовъ, и потому ея производныя по параметрамъ сохраняютъ свои знаки при всякихъ значеніяхъ этихъ послѣднихъ. Слѣдовательно и θ *имѣетъ одинъ и тотъ же знакъ для всякихъ температуръ*. Кромѣ того, такъ какъ функція θ одинакова для всѣхъ тѣлъ, то *производная* $\frac{\partial S}{t\partial}$, *сохраняя свой знакъ, имѣетъ его одинаковымъ для всѣхъ тѣлъ.*

*

На основаніи предыдущаго мы можемъ произведеніе

$$\theta \frac{\partial S}{\partial t}$$

всегда изобразить такимъ образомъ, чтобы оба его множителя были положительными. Дѣйствительно, если θ, а слѣдовательно и $\frac{\partial S}{\partial t}$ опредѣлились-бы отрицательными, мы могли-бы θ помножить на -1, а $\frac{\partial S}{\partial t}$ раздѣлить на -1, обозначивъ затѣмъ $-\theta$ черезъ θ, а $-S$ черезъ S, ибо отъ такой перемѣны знака не измѣнятся условія, наложенныя на упомянутыя функціи предыдущими разсужденіями. Такимъ образомъ, *функція θ можетъ быть принята для всѣхъ тѣлъ положительною.*

Дальнѣйшія свойства функціи θ и самый видъ ея могутъ быть опредѣлены, какъ мы увидимъ далѣе, совмѣстно съ разрѣшеніемъ основной задачи термодинамики въ примѣненіи къ какому-нибудь тѣлу, ибо, коль скоро функція θ найдена для одного тѣла, то она будетъ та же самая и для всѣхъ остальныхъ тѣлъ. Тѣмъ не менѣе нѣкоторыя общія заключенія объ этой функціи могутъ быть выведены изъ опытныхъ данныхъ, касающихся свойствъ круговыхъ процессовъ. Упомянутыя заключенія относятся къ вопросу о томъ, сохраняетъ ли свой знакъ также и производная функціи θ, и, если сохраняетъ, то какой.

Интегральная работа $-L$, произведенная при помощи какого-либо обратимаго кругового процесса противъ внѣшнихъ силъ, будетъ выражена, на основаніи (11), въ такомъ видѣ

$$-L = \int \theta dS - \int dU \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

при чемъ L есть интегральная работа внѣшнихъ силъ. Такъ какъ для всякаго обратимаго кругового процесса $\int dU = 0$, то выраженіе (20) даетъ вообще

$$-L = \int \theta dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

откуда прежде всего видимъ, что $-L$ будетъ отлично отъ нуля только тогда вообще, когда во время процесса температура тѣла, а слѣдовательно и функція θ, мѣняется. Измѣненіе температуры (и остальныхъ термическихъ параметровъ разсматриваемаго тѣла) можетъ быть осуществлено путемъ послѣдовательныхъ термическихъ общеній этого послѣдняго съ другими тѣлами, подобранными такимъ образомъ, что ихъ температура оказывается, смотря по надобности, то выше, то ниже температуры разсматриваемаго тѣла.

Кромѣ того, не нарушая общности разсужденій, можно предположить, что въ упомянутыхъ подбираемыхъ внѣшнихъ тѣлахъ измѣняются наступающими по очереди термическими общеніями только температуры, а остальные термическіе параметры остаются постоянными. Въ такомъ случаѣ мы можемъ сказать, что разсматриваемый круговой процессъ нагрѣваетъ одни изъ окружающихъ тѣлъ и охлаждаетъ другія, если подъ нагрѣваніемъ и охлажденіемъ подразумѣвать повышеніе и пониженіе температуры. Легко обнаружить, въ какой зависимости отъ упомянутыхъ нагрѣваній и охлажденій находятся послѣдовательныя приращенія энтропіи тѣла, измѣняющагося по круговому процессу. Представимъ себѣ два тѣла, обладающія различными температурами и находящіяся въ термическомъ общеніи другъ съ другомъ. Пусть dU и dU' будутъ приращенія энергіи того и другого тѣла; dL и dL' пусть будутъ работы внѣшнихъ силъ, считаемыхъ таковыми соотвѣтственно по отношенію къ первому тѣлу и ко второму тѣлу. Такъ какъ оба тѣла вмѣстѣ представляютъ собою адіабатную систему, то вообще должно быть

$$dU+dU'=dL+dL' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Съ другой стороны, хотя процессъ измѣненій обоихъ тѣлъ вмѣстѣ необратимъ, онъ однако же обратимъ для каждаго тѣла въ отдѣльности, ибо второе тѣло можетъ быть замѣнено любымъ другимъ безъ измѣненія термическаго состоянія перваго тѣла, обусловливаемаго только собственными параметрами этого послѣдняго. Слѣдовательно мы можемъ написать:

$$dU=\theta dS+dL \text{ и } dU'=\theta' dS'+dL', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

откуда, на основаніи (22), слѣдуетъ, что

$$\theta dS+\theta' dS'=0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

и что стало быть dS и dS' должны имѣть разные знаки, такъ какъ θ и θ' имѣютъ всегда одинъ и тотъ же знакъ.

Если второе тѣло измѣняетъ только свою температуру, то условіе (24) принимаетъ видъ:

$$\theta dS+\theta' \frac{\partial S'}{\partial t'}\, dt'=0; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

а такъ какъ $\frac{\partial S}{\partial t'}$ имѣетъ всегда знакъ одинаковый съ θ' и съ θ, то dS должно имѣть знакъ обратный знаку dt'. Слѣдовательно, *охлаждающееся тѣло повышаетъ энтропію другихъ тѣлъ, приходящихъ съ нимъ въ термическое общеніе, а нагрѣвающееся тѣло таковую понижаетъ.* Наоборотъ: *тѣло, коего энтропія увеличивается,*

охлаждаетъ другія тѣла, приходящія съ нимъ въ термическое общеніе; тѣло же, энтропія коего уменьшается, нагрѣваетъ другія тѣла.

Наблюденія надъ существующими круговыми процессами (напримѣръ надъ дѣйствіемъ паровыхъ машинъ) показываютъ, что работа, выигрываемая такими процессами, т. е. работа—L выраженія (21), тогда оказывается положительною, когда всѣ болѣе теплыя тѣла, приходящія во время процесса въ термическое общеніе съ измѣняющимся тѣломъ, охлаждаются, а болѣе холодныя изъ подобнаго рода тѣлъ нагрѣваются. Отсюда заключаемъ, что процессомъ выигрывается работа противъ внѣшнихъ силъ, когда энтропія работающаго тѣла увеличивается при болѣе высокихъ температурахъ и уменьшается при болѣе низкихъ. Съ другой стороны выраженіе (21) показываетъ, что работа—L тогда опредѣлится положительною, когда положительныя приращенія dS будутъ соотвѣтствовать бо́льшимъ значеніямъ функціи θ въ теченіе кругового процесса. Отсюда заключеніе, что, *въ предѣлахъ наблюдаемыхъ измѣненій температуры, болѣе высокимъ температурамъ соотвѣтствуютъ большія значенія функціи* θ, *т. е. что эта послѣдняя вообще возрастаетъ съ температурою.*

Если бы функція θ, прибывая съ температурою, достигала бы гдѣ нибудь наибольшаго значенія, одинъ или нѣсколько разъ, т. е. если бы знакъ у ея производной мѣнялся, то нашлись бы такіе предѣлы значеній температуры, между которыми функція θ убывала бы съ температурою, и тогда въ этихъ предѣлахъ температуры наблюдалось бы дѣйствіе круговыхъ процессовъ на окружающія тѣла, обратное описанному выше. Кромѣ того, въ обѣ стороны отъ maximum'а или minimum'а нашлись бы попарно такія различныя температуры, для которыхъ функція θ имѣла бы одинаковыя значенія. Круговой процессъ, проведенный въ области такихъ попарно одинаковыхъ значеній функціи θ, давалъ бы всегда выигранную работу равною нулю, въ какую сторону онъ ни шелъ бы. Такъ какъ внутри доступныхъ опыту предѣловъ температуръ не наблюдаются подобные анормальные круговые процессы, то мы можемъ сказать, что *внутри доступныхъ опыту предѣловъ температуръ производная функціи* θ *остается положительною.*

Такъ какъ функція θ, будучи въ опредѣленной области температуръ выбрана положительною, не можетъ уже нигдѣ сдѣлаться отрицательною, то для нея должно существовать нѣкоторое предѣльное наименьшее значеніе, *которое не можетъ быть менѣе*

нуля. Соотвѣтственно этому должна существовать также и такая температура, ниже которой ни одно тѣло не можетъ охладиться. Такая температура есть температура *абсолютнаго нуля.*

IX. Абсолютная скала температуръ.

Любая непрерывно убывающая или непрерывно прибывающая функція температуры можетъ служить для однозначнаго измѣренія этой послѣдней путемъ сравненія приращенія упомянутой функціи между температурою тающаго льда и измѣряемою температурою съ приращеніемъ той же функціи между температурами тающаго льда и кипящей воды. Пусть θ, θ_o и θ_{100} будутъ три значенія функціи θ, соотвѣтствующія нѣкоторой произвольно выбранной температурѣ, температурѣ тающаго льда и температурѣ кипящей воды. Тогда число градусовъ Θ, измѣренное при помощи функціи θ и отсчитанное въ ту или другую сторону отъ температуры тающаго льда до измѣряемой температуры, будетъ, согласно съ формулою (1):

$$\Theta = \frac{\theta \quad - \theta_0}{\theta_{100} - \theta_0} . 100 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Температуры, размѣченныя при помощи значеній функціи θ, представляютъ собою *абсолютную скалу температуръ.* Температура абсолютнаго нуля выразится по абсолютной скалѣ числомъ

$$\Theta_0 = - \frac{\theta_0}{\theta_{100} - \theta_0} . 100; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

а температура, отсчитанная отъ абсолютнаго нуля по абсолютной скалѣ будетъ

$$\Theta - \Theta_0 = \frac{\theta_0}{\theta_{100} - \theta_0} \theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Температура, отсчитанная отъ абсолютнаго нуля, есть *абсолютная температура.* Выбирая постоянныя количества, входящія въ выраженіе функціи θ черезъ температуру t такимъ образомъ, чтобы было

$$\theta_{100} - \theta_0 = 100, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

мы приходимъ къ выраженію:

$$\Theta - \Theta_0 = \theta, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

откуда заключаемъ что *функція θ можетъ представлять собою число градусовъ абсолютной температуры по абсолютной скалѣ.*

Измѣненіе значеній функціи θ отъ одной температуры до другой можетъ быть опредѣлено посредствомъ измѣренія работы, выигран-

ной обратимымъ круговымъ процессомъ, проведеннымъ между сравниваемыми температурами. Вообразимъ себѣ для этой цѣли такой круговой процессъ, въ которомъ энтропія тѣла измѣняется при постоянныхъ температурахъ θ_1 и θ_2 отъ значенія S_1 къ значенію S_2 и обратно, а температура измѣняется при постоянныхъ значеніяхъ энтропіи S_2 и S_1 отъ θ_1 до θ_2 и обратно. Такого рода процессъ носитъ названіе *процесса Карно*. Интегралъ $\int \theta dS$, представляющій, по форм. 21, выигранную работу кругового процесса, разбивается для процесса Карно на четыре части:

1) $\theta = \theta_1$ и измѣненіе S отъ S_1 до S_2,
2) $S = S_2$ » θ » θ_1 » θ_2,
3) $\theta = \theta_2$ » S » S_2 » S_1,
4) $S = S_1$ » θ » θ_2 » θ_1.

Соотвѣтственно вышеозначеннымъ частямъ процесса получатся интегралы

$$\theta_1 (S_2 - S_1),\ 0,\ \theta_2 (S_1 - S_2),\ 0,$$

вслѣдствіе чего мы вычислимъ работу, выигранную процессомъ Карно:

$$-L = \int \theta dS = (\theta_1 - \theta_2)(S_2 - S_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Такъ какъ эта работа, при неизмѣнной разности $(S_2 - S_1)$ и при неизмѣнной температурѣ θ_2, зависитъ только отъ температуры θ_1, то мы можемъ величину такой работы принять за мѣрило температуры по тому же способу, какимъ температура измѣряется по формулѣ (1) при помощи термической величины A. Такимъ образомъ число градусовъ n по новой скалѣ, отсчитанное отъ температуры таянія льда до температуры θ, выразится по формулѣ:

$$n = \frac{L(\theta, \theta_2) - L(\theta_0, \theta_2)}{L(\theta_{100}, \theta_2) - L(\theta_0, \theta_2)} \cdot 100\ , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

гдѣ

$$L(\theta,\theta_2) = (\theta - \theta_2)(S_2 - S_1),$$
$$L(\theta_0,\theta_2) = (\theta_0 - \theta_2)(S_2 - S_1),$$
$$L(\theta_{100},\theta_2) = (\theta_{100} - \theta_2)(S_2 - S_2),$$

вслѣдствіе чего выраженіе n напишется такъ:

$$n = \frac{\theta - \theta_0}{\theta_{100} - \theta_0} \cdot 100 = \theta - \theta_0$$

ибо, по условію, $\theta_{100} - \theta_0 = 100$. Такимъ образомъ мы видимъ, что *скала температуръ, размѣченная при помощи процесса Карно, совпадаетъ со скалою, размѣченною по значеніямъ функціи* θ.

X. Основная задача термодинамики.

Основное уравненіе термодинамики (11)

$$dU - dL = \theta dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

позволяетъ выразить функціи U и S черезъ термическіе параметры до нѣкоторой произвольной функціи температуры. Заданіями служатъ при этомъ коэффиціенты выраженія работы внѣшнихъ силъ, которое имѣетъ форму

$$-dL = Kdt + P_1 da_1 + \ldots + P_n da_n, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

при чемъ K, $P_1, \ldots P_n$ суть нѣкоторыя данныя функціи термическихъ параметровъ t, $a_1, \ldots a_n$, связанныя однако между собою, какъ увидимъ ниже, опредѣленными условіями. Подставляя выраженіе (35) въ (34) и помня, что приращенія dt, $da_1, \ldots da_n$ произвольны и независимы другъ отъ друга, мы получимъ:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= \theta \frac{\partial S}{\partial t} - K, \\ \frac{\partial U}{\partial a_1} &= \theta \frac{\partial S}{\partial a_1} - P_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36) \\ &. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \\ \frac{\partial U}{\partial a} &= \theta \frac{\partial S}{\partial a_n} - P_n. \end{aligned}$$

Дифференцируя первое изъ вышеприведенныхъ уравненій по каждому изъ параметровъ a_i и сравнивая результатъ съ дифференцированіемъ каждаго изъ остальныхъ уравненій на t, мы получимъ n уравненій вида:

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} \frac{d\theta}{dt} = \frac{\partial P_i}{\partial t} - \frac{\partial K}{\partial a_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Дифференцируя каждое изъ уравненій (36), содержащее производную по a_i, еще разъ по a_j, и сравнивая результаты, мы получимъ $\frac{1}{2} n (n-1)$ условій вида:

$$\frac{\partial P_i}{\partial a_j} = \frac{\partial P_j}{\partial a_i}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

соотвѣтствующихъ тому обстоятельству, что выраженіе dL при постоянной температурѣ обращается въ полный дифференціалъ нѣкоторой функціи по перемѣннымъ a_1, $a_2 \ldots a_n$. Такимъ образомъ уравненія (38) удовлетворятся положеніемъ:

$$P_1 = -\frac{\partial F}{\partial a_i}, \ldots P_i = -\frac{\partial F}{\partial a_i}, \ldots P_n = -\frac{\partial F}{\partial a_n}, \quad . \quad . \quad (39)$$

при чемъ функція F опредѣлится по заданнымъ функціямъ $K, P_1, ..P_n$ до нѣкоторой функціи отъ температуры, такъ что

$$F = -\int (P_1 da_1 + ... + P_i da_i + .. P_n da_n) \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Введя обозначенія:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial t} dt + \partial F,$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial t} dt + \partial U, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial t} dt + \partial S,$$

мы получимъ изъ уравненій (37):

$$\frac{d\theta}{dt} \partial S = -\partial\left(\frac{\partial F}{\partial t} + K\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

откуда

$$S \frac{d\theta}{dt} = -\left(\frac{\partial F}{\partial t} + K\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

при чемъ аддитивная произвольная функція отъ температуры можетъ быть отнесена къ такой же аддитивной функціи, уже вошедшей въ выраженіе F.

Такъ какъ согласно съ обозначеніями (41)

$$-dL = Kdt - \partial F \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

и такъ какъ

$$\frac{\partial U}{\partial t} dt = \theta \frac{\partial S}{\partial t} dt - Kdt,$$

то изъ уравненія

$$dU = \theta dS - dL$$

слѣдуетъ

$$\partial U = \theta \partial S + \partial F, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

откуда

$$U = \theta S + F, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

при чемъ аддитивная произвольная функція температуры можетъ быть отнесена къ F. На основаніи же (43) можемъ выраженіе (46) написать въ видѣ

$$U = F - \theta\left(\frac{\partial F}{\partial t} + K\right)\frac{1}{\frac{d\theta}{dt}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

Функція F, съ помощью которой выражаются функціи U и S введена Гельмгольтцемъ и названа имъ *свободною энергіею* [1]). Если

[1]) Другую составную часть количества U, выражаемую въ (46) черезъ θS Гельмгольтцъ назвалъ *связанною энергіею*. Такъ какъ при $dt = 0$, $\partial F + \partial L = 0$, то можно сказать, что свободная энергія превращается въ работу противъ внѣшнихъ силъ; а термическое общеніе обусловливаетъ измѣненіе связанной энергіи, которая не можетъ быть измѣнена внѣшними силами.

термическіе параметры выбраны такъ, что $K=0$ и если t выражено черезъ θ, имѣющую въ такомъ случаѣ значеніе термическаго параметра, то выраженія для S и U, (43) и (47), принимаютъ видъ:

$$S=-\frac{\partial F}{\partial \theta},\quad U=F-\theta\frac{\partial F}{\partial \theta}\quad \ldots\ldots \quad (48)$$

Для того, чтобы имѣть возможность опредѣлить функцію θ черезъ температуру t, отмѣренную по общепринятому термометру, не достаточно одного только заданія коэффиціентовъ выраженія dL; но нужно кромѣ того знать зависимость между термическими параметрами при какомъ-нибудь термическомъ процессѣ опредѣленнаго характера, напримѣръ, при адіабатномъ процессѣ. Такъ, для всякаго идеальнаго газа мы имѣемъ

$$-dL=pdv=R(a+t)\frac{dv}{v},\quad \ldots\ldots \quad (49)$$

гдѣ p есть давленіе на газъ, t—температура, отсчитанная отъ температуры таянія льда по газовому же термометру, R и a — постоянныя количества, v — объемъ. Для адіабатнаго процесса установлена непосредственными измѣреніями нижеслѣдующая зависимость между термическими параметрами газа:

$$pv^{\varkappa}=\text{const.}\quad \text{или}\quad (a+t)v^{\varkappa-1}=s=\text{const.},\quad \ldots \quad (50)$$

гдѣ $\varkappa$ есть одна и та же постоянная величина для обширной группы газовъ. Слѣдовательно энтропія S должна быть функціею отъ $s=(a+t)v^{\varkappa-1}$. Поэтому получаемъ изъ выраженія (37), гдѣ должно положить $K=0$, $P=p$ и $a=v$:

$$\frac{d\theta}{dt}\frac{dS}{ds}\frac{\partial s}{\partial v}=\frac{\partial p}{\partial t}\quad \text{или}\quad \frac{d\theta}{dt}\frac{dS}{ds}(\varkappa-1)(a+t)v^{\varkappa-2}=\frac{R}{v},$$

$$\text{т. е.}\quad \frac{d\theta}{dt}\frac{dS}{ds}(\varkappa-1)s=R.\quad \ldots\ldots \quad (51)$$

Такъ какъ $\frac{d\theta}{dt}$ должно быть функціею только отъ t, то, дифференцируя ур. (51) по s, получаемъ:

$$\frac{d\theta}{dt}(\varkappa-1)d\left(s\frac{dS}{ds}\right)=0,$$

откуда слѣдуетъ:

$$\frac{d\theta}{dt}=C,\quad s\frac{dS}{ds}=C',\quad \ldots\ldots \quad (52)$$

гдѣ C и C' суть двѣ постоянныя величины. Такъ какъ, на основаніи условія (29), $\theta_{100}-\theta_0=100$, то мы получимъ интегралъ перваго изъ двухъ вышеприведенныхъ уравненій (52) въ видѣ

$$\theta=\theta_0+t,\quad \ldots\ldots \quad (53)$$

гдѣ θ_0 есть значенie θ при температурѣ тающаго льда. Если газъ слѣдуетъ закону: $pv = R(a + t)$, при всякихъ возможныхъ температурахъ и если упругость его не можетъ быть отрицательною, то наименьшая возможная для него температура t_0 опредѣлится условiемъ: $a + t_0 = 0$. А такъ какъ наименьшая возможная температура соотвѣтствуетъ также условiю: $\theta = 0$, то мы заключаемъ, что $\theta_0 = a$ и слѣдовательно

$$\theta = a + t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Поэтому мы получимъ изъ уравненiй (51) и (52):

$$s\frac{dS}{ds} = C' = \frac{R}{\varkappa - 1},$$

откуда

$$S = \frac{R}{\varkappa - 1} \, lg\, \theta v^{\varkappa - 1} + \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

Изъ уравненiя же (48):

$$S = -\frac{\partial F}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial \theta},$$

находимъ, помня только что выведенное ур. (55):

$$F = -\frac{R\theta}{\varkappa - 1}\left[lg\, \theta v^{\varkappa - 1} - 1\right] + \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

Второе же изъ урр. (48),

$$U = F - \theta\frac{\partial F}{\partial \theta},$$

дастъ:

$$U = \frac{R}{\varkappa - 1}\theta + \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

XI. Необратимые процессы.

Необратимость термическихъ процессовъ можетъ быть обусловлена обстоятельствами двоякаго рода. Во первыхъ, существующiе термическiе параметры, оставаясь въ прежнемъ числѣ, могутъ прiйти въ какую-либо зависимость отъ нѣкоторыхъ необратимыхъ величинъ. Во вторыхъ, число обратимыхъ термическихъ параметровъ даннаго тѣла можетъ увеличиться нѣкоторыми новыми необратимыми параметрами, измѣненiя которыхъ при ранѣе существовавшихъ условiяхъ не могли имѣть мѣста.

Очевидно, что въ первомъ случаѣ не вносится никакихъ существенныхъ измѣненiй въ общiй характеръ термическихъ процессовъ, кромѣ ограниченiя подвижности данной системы, ибо всякiя соотношенiя между термическими параметрами, какъ, напримѣръ, выраженiя энергiи системы или ея энтропiи, остаются прежнiя. По-

этому термическій процессъ, сдѣлавшись необратимымъ, идетъ однако точно такимъ же образомъ, какъ если бы онъ не переставалъ быть обратимымъ. Лишь только отсутствуетъ возможность осуществляться для нѣкоторыхъ перемѣщеній, которыя прежде составляли отличительный признакъ обратимости.

Представимъ себѣ, напримѣръ газъ, заключенный въ цилиндръ, объемъ котораго можетъ измѣняться при помощи поршня, перемѣщающагося внутри цилиндра безъ тренія о стѣнки. Но къ центру поршня пусть будетъ придѣланъ стержень, перпендикулярный къ поверхности поршня и защемленный съ треніемъ въ подушки, находящіяся вдали отъ цилиндра. Треніе стержня о подушки, регулируемое нажимомъ на него этихъ послѣднихъ, можетъ очевидно въ любой моментъ измѣненія объема уравновѣшивать упругость газа. Всякое измѣненіе состоянія газа, при такомъ условіи необратимо, ибо оно будетъ лишено возможности идти въ смыслѣ уменьшенія объема. Тѣмъ не менѣе всякій термическій процессъ, характеризуемый увеличеніемъ объема разсматриваемаго газа, будетъ происходить также, какъ онъ происходилъ бы, если бы увеличивающійся объемъ не потерялъ возможности претерпѣвать уменьшеніе. Дѣйствительно, такъ какъ заключенія о ходѣ какихъ-либо термическихъ измѣненій газа выводятся въ предположеніи возможности *всякихъ* измѣненій объема, то эти заключенія не измѣнятся, если будутъ примѣнены къ тѣмъ или другимъ *особымъ* измѣненіямъ, выдѣленнымъ изъ группы *всякихъ*.

Другая форма возникновенія необратимости термическихъ процессовъ состоитъ, какъ было уже упомянуто выше, въ томъ что нѣкоторыя необратимыя величины становятся для даннаго тѣла новыми термическими параметрами. Въ такомъ случаѣ измѣненіе необратимаго параметра должно обусловливать измѣненіе температуры тѣла при постоянствѣ всѣхъ прочихъ параметровъ разсматриваемаго тѣла. Если температура тѣла будетъ поддерживаема постоянною, то измѣненіе вышеупомянутаго необратимаго параметра должно обусловить измѣненіе по крайней мѣрѣ какого-либо одного изъ остальныхъ параметровъ того же тѣла. Такимъ образомъ вліяніе всякаго новаго термическаго параметра на ходъ измѣненій термическаго состоянія тѣла можно сравнить съ возникновеніемъ нѣкотораго термическаго общенія этого тѣла съ другимъ, ибо только термическое общеніе можетъ обусловить измѣненіе температуры тѣла при постоянствѣ его остальныхъ термическихъ параметровъ.

Такъ напримѣръ, представимъ себѣ нѣкоторый сосудъ, наполненный газомъ, внутри котораго устроена соотвѣтственная крылатка, трущаяся при своемъ вращеніи о газъ. Вращеніе пусть производится моментомъ силъ, приложеннымъ извнѣ. Кромѣ того предположимъ, что объемъ газа можетъ увеличиваться или уменьшаться подъ дѣйствіемъ внѣшнихъ давленій, уравновѣшивающихъ его упругость. Пока крылатка не производитъ тренія внутри газа температура этого послѣдняго, при постоянствѣ его объема, можетъ быть измѣнена только термическимъ общеніемъ съ другимъ тѣломъ. Треніе же крылатки о газъ повышаетъ его температуру безъ участія внѣшняго нагрѣванія; но такой процессъ измѣненія температуры можетъ идти только въ смыслѣ ея повышенія.

Энтропія тѣла, по своему опредѣленію, есть функція только обратимыхъ параметровъ. Поэтому всякое возникшее термическое вліяніе новаго необратимаго параметра должно обусловить измѣненіе энтропіи. Дѣйствительно, измѣненіе новаго параметра можетъ вызвать измѣненіе только одного изъ параметровъ, входящихъ въ выраженіе энтропіи, которая при этомъ не можетъ остаться постоянною, ибо ея производныя ни въ какомъ случаѣ не обращаются въ нули. Такъ какъ треніе всегда повышаетъ температуру и такъ какъ съ повышеніемъ температуры энтропія увеличивается, то мы заключаемъ, что *вліяніе тренія на энтропію выражается увеличеніемъ этой послѣдней.* Къ тому же заключенію мы придемъ на основаніи того обстоятельства, что внѣшнія силы совершаютъ всегда положительную работу противъ силъ тренія. Въ такомъ случаѣ приращеніе энергіи должно быть тоже положительнымъ при отсутствіи всякихъ другихъ взаимныхъ вліяній. А это обстоятельство ведетъ къ заключенію о повышеніи температуры, при постоянствѣ прочихъ параметровъ, а слѣдовательно къ заключенію объ увеличеніи энтропіи.

Опытъ показываетъ, что термическое общеніе тѣлъ, обладающихъ различными температурами, обусловливаетъ необратимыя измѣненія состоянія обоихъ тѣлъ совмѣстно, идущія въ смыслѣ пониженія высшей изъ обѣихъ температуръ и повышенія низшей. Если dS и dS' будутъ приращенія энтропіи для обоихъ тѣлъ, а θ и θ' ихъ соотвѣтственныя абсолютныя температуры, то, согласно съ уравненіемъ (24), будетъ существовать условіе:

$$\theta dS + \theta' dS' = 0\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (58)$$

которое указываетъ, что dS и dS' во время разсматриваемаго процесса не могутъ обращаться въ нули, а слѣдовательно не могутъ

мѣнять своихъ знаковъ; т. е. при всякихъ приращеніяхъ параметровъ dS и dS' будутъ имѣть тѣ же знаки, какіе для нихъ опредѣляются при какихъ-нибудь частныхъ значеніяхъ упомянутыхъ приращеній. Для частнаго случая, когда измѣняются только однѣ температуры, условіе (58) обращается въ

$$\theta \frac{\partial S}{\partial \theta} d\theta + \theta' \frac{\partial S'}{\partial \theta'} d\theta' = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (59)$$

Такъ какъ при $\theta' > \theta$ должно быть $d\theta > 0$ и $d\theta' < 0$, то будетъ

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} d\theta > 0 \text{ и } \frac{\partial S'}{\partial \theta'} d\theta' < 0,$$

ибо обѣ производныя всегда положительны. Слѣдовательно, при томъ же условіи, что $\theta' > \theta$, будетъ вообще

$$dS > 0 \text{ и } dS' < 0 \ . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (60)$$

Но такъ какъ изъ уравненія (58) слѣдуетъ, что

$$dS + dS' = \frac{\theta' - \theta}{\theta'} dS \ , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (61)$$

то мы заключаемъ, что всегда

$$dS + dS' > 0 \ . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (62)$$

т. е. что *сумма энтропій обоихъ тѣлъ, при разсматриваемомъ процессѣ выравниванія ихъ различныхъ температуръ, всегда увеличивается*, и что подобный процессъ, идущій между частями одного и того же тѣла, эквивалентенъ въ термическомъ отношеніи эффекту нѣкотораго внутренняго тренія.

Коль скоро термическій процессъ происходитъ съ нѣкоторыми конечными скоростями по термическимъ параметрамъ, что практически всегда имѣетъ мѣсто, то онъ дѣлается необратимымъ. Однако возникшія скорости только въ исключительныхъ случаяхъ могутъ играть роль новыхъ термическихъ параметровъ (въ родѣ тренія); вообще же термическое состояніе тѣла является независимымъ отъ возникшихъ скоростей, и продолжаетъ вполнѣ опредѣляться значеніями прежнихъ параметровъ, ставшихъ случайно необратимыми. Дѣйствительно, опытъ показываетъ, что соотношенія между термическими параметрами, имѣющія мѣсто при какомъ-нибудь термическомъ процессѣ, не зависятъ отъ времени, въ теченіе котораго этотъ послѣдній совершается. Такъ напримѣръ, какъ бы быстро ни происходило адіабатное измѣненіе газа, объемъ этого послѣдняго v и упругость p всегда остаются связаны соотношеніемъ $pv^{\varkappa} = \text{const}$ и п. т. Слѣдовательно измѣненіе энтропіи вслѣдствіе возникающихъ скоростей происходитъ по стольку, по скольку этими

скоростями измѣняются термическіе параметры, входящіе въ выраженіе энтропіи. Въ такомъ случаѣ вліяніе скоростей на термическіе процессы можно сравнить съ вліяніемъ на нихъ вращенія земли или ея движенія около солнца.

Возникновеніе скоростей можно всегда представить себѣ обусловленнымъ тѣмъ обстоятельствомъ, что къ внѣшнимъ силамъ, производящимъ работу безъ ускореній, прилагаются еще новыя силы, сообщающія ускоренія по параметрамъ a_1, a_2, a_n. Поэтому работу внѣшнихъ силъ можно всегда разбить на двѣ части: на работу dL_1 соотвѣтствующую обратимымъ измѣненіямъ и на работу dL_2, соотвѣтствующую приращеніямъ скоростей. Если мы обозначимъ черезъ dU_1 и dU_2 приращенія энергіи, обусловленныя внѣшними работами dL_1 и dL_2, то вслѣдстіе установленной опытомъ независимости этихъ приращеній другъ отъ друга, мы должны писать для случая адіабатныхъ измѣненій:

$$dL_1 = dU_1 \text{ и } dL_2 = dU_2 \quad . \ . \ . \ . \qquad (63)$$

а для случая термическаго общенія:

$$dL_1 + \theta dS = dU_1 \text{ и } dL_2 = dU_2 \quad . \ . \ . \qquad (64)$$

Очевидно, что dU_2 выразитъ приращеніе энергіи кинетической обусловленное возникшими скоростями. Опытъ показываетъ, что такого рода кинетическая энергія, будетъ ли она безконечно мала и равна dU_2, или конечна, можетъ быть сведена снова къ нулю не только при помощи соотвѣтствующей работы по параметрамъ $a_1, \ldots a_n$ внѣшнихъ силъ или внѣшнихъ импульсовъ, но также и при помощи вновь введенныхъ кинематическихъ условій (т. е. работы реакціи связей), не измѣняющихъ величины всей энергіи системы, но обусловливающихъ переходъ энергіи вида U_2 въ *термическую* энергію вида U_1. Такъ какъ dU_2, очевидно положительно, то упомянутое превращеніе будетъ всегда соотвѣтствовать положительному приращенію термической энергіи; а такое приращеніе, при постоянствѣ всѣхъ термическихъ параметровъ, кромѣ температуры, характеризуется повышеніемъ этой послѣдней ибо $\frac{\partial U}{\partial t}$ всегда положительно. Слѣдовательно, *превращеніе кинетической энергіи видимаго движенія въ тепловую энергію должно влечь за собою также и увеличеніе энтропіи*. Резюмируя все предыдущее, заключаемъ, что *если адіабатно измѣняющееся тѣло пріобрѣтаетъ видимыя скорости по параметрамъ, то энтропія его оттого не мѣняется; потеря же тѣломъ упомянутыхъ скоростей, при не-*

измѣнной величинѣ всей его энергіи, влечетъ за собою увеличеніе энтропіи.

Для примѣра представимъ себѣ нѣкоторый газъ, расширяющійся адіабатно, безъ дѣйствія внѣшняго давленія, отъ объема v_1 до объема v_2. Процессъ измѣненія состоянія газа можно представить себѣ такимъ образомъ, что къ внѣшнему давленію p, обусловливавшему бы обратимый адіабатный процессъ расширенія, прилагается еще давленіе $-p$, обусловливающее возникновеніе кинетической энергіи видимаго движенія. Величина U_2 этой послѣдней выразится величиною работы давленія $-p$, т. е. будетъ

$$U_2 = \int_{v_1}^{v_2} pdv = \frac{1}{\varkappa-1}(p_1v_1 - p_2v_2) = \frac{R}{\varkappa-1}(\theta_1 - \theta_2), \quad . \quad . \quad (64)$$

ибо $p_1v_1^{\varkappa-1} = p_2v_2^{\varkappa-1}$ и $p_1v_1 = R\theta_1 \, . \, p_2v_2 = R\theta_2$.

Съ другой стороны приращеніе тепловой энергіи, $U'_1 - U_1$, выразится, согласно съ формулою (57), черезъ

$$U'_1 - U_1 = \frac{R}{\varkappa-1}(\theta_2 - \theta_1). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

Если-же кинетическая энергія видимаго движенія U_2, не затрачиваясь ни на какую внѣшнюю работу, вся превратится въ тепловую энергію, какъ въ случаѣ, когда газъ свободно переходитъ изъ сосуда меньшаго объема въ сосудъ большаго объема, то полное приращеніе тепловой энергіи выразится черезъ

$$U'_1 - U_1 + U_2 = O, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

и газъ придетъ въ такое состояніе, какъ будто-бы онъ, по окончаніи обратимаго адіабатнаго расширенія, былъ еще подогрѣтъ до первоначальной своей температуры. Приращеніе энтропіи газа, вызванное превращеніемъ видимой энергіи U_2 въ тепловую, напишется, согласно съ формулою (55), въ видѣ:

$$S' - S = \frac{R}{\varkappa-1}\left[lg\ \theta_1 v_2^{\varkappa-1} - lg\ \theta_1 v_1^{\varkappa-1}\right] = Rlg\frac{v_2}{v_1}. \quad . \ (67)$$

XII. Форма выраженія энергіи при термическихъ процессахъ.

Представляя себѣ термически измѣняющееся тѣло какъ нѣкоторую систему движущихся массъ, мы должны разсматривать одни изъ независимыхъ термическихъ параметровъ, входящихъ въ выраженіе энергіи U, какъ обобщенныя координаты; другіе—какъ скорости или какъ функціи скоростей.

Въ виду рѣшенія вопроса о кинетатическомъ значеніи термическихъ параметровъ, прежде всего замѣтимъ, что выраженіе для элементарной работы dL внѣшнихъ силъ, имѣющей мѣсто при термическихъ измѣненіяхъ тѣла, можетъ быть всегда приведено къ виду многочлена, не содержащаго безконечно малаго приращенія температуры dt. Въ такомъ случаѣ одно повышеніе температуры, не сопровождаемое измѣненіями прочихъ термическихъ параметровъ, не будетъ также сопровождаться какою либо работою внѣшнихъ силъ. Выбранные описаннымъ образомъ параметры будемъ называть *главными*. Легко показать, что переходъ къ главнымъ параметрамъ всегда возможенъ. Пусть элементарная работа dL внѣшнихъ силъ дана выраженіемъ:

$$-dL = Kdt + P_1 da_1 + \ldots + P_n da_n, \quad \ldots \quad (68)$$

причемъ выполняется условіе

$$\frac{\partial P_i}{\partial a_j} = \frac{\partial P_j}{\partial a_i} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (69)$$

Будемъ разсматривать одинъ изъ параметровъ, положимъ a_1, какъ функцію всѣхъ прочихъ параметровъ и нѣкотораго новаго перемѣннаго x; т. е. положимъ:

$$a_1 = a_1 (x_1, a_2, \ldots a_n, t) \quad \ldots \ldots \quad (70)$$

$$da_1 = \frac{\partial a_1}{\partial x} dx + \frac{\partial a_1}{\partial a_2} da_2 + \ldots + \frac{\partial a_1}{\partial a_n} da_n + \frac{\partial a_1}{\partial t} dt. \quad . \quad (71)$$

Тогда выраженіе (68) приметъ видъ:

$$\begin{aligned}-dL = \left(K + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial t}\right) dt + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial x} dx + \left(P_2 + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial a_2}\right) da_2 \\ + \ldots + \left(P_n + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial a_n}\right) da_n,\end{aligned} \quad (72)$$

причемъ, какъ легко видѣть, сохранятся условія:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial a_1}\left(P_1 \frac{\partial a_1}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(P_i + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial v_i}\right), \\ \frac{\partial}{\partial a_i}\left(P_j + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial a_j}\right) = \frac{\partial}{\partial a_j}\left(P_i + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial a_i}\right),\end{aligned} \quad \ldots \quad (73)$$

ибо

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial a_1}\left(P_1 \frac{\partial a_1}{\partial x}\right) &= \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial a_i}\right) + \frac{\partial P_1}{\partial a_i}\frac{\partial a_1}{\partial a_i}\right]\frac{\partial a_1}{\partial x} + P_1 \frac{\partial_2 a_1}{\partial x \partial a_i}, \\
\frac{\partial}{\partial x}\left(P_i + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial a_2}\right) &= \frac{\partial P_i}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial x} + \frac{\partial P_1}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial x}\frac{\partial a_1}{\partial a_i} + P_1 \frac{\partial^2 a_i}{\partial a_i \partial x}, \\
\frac{\partial}{\partial a_i}\left(P_j + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial a_j}\right) &= \left(\frac{\partial P_j}{\partial a_i}\right) + \frac{\partial P_j}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_i} + \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial a_i}\right) + \frac{\partial P_1}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_i}\right]\frac{\partial a_1}{\partial a_j} + P_1 \frac{\partial^2 a_1}{\partial a_j \partial a_i} \\
\frac{\partial}{\partial a_j}\left(P_i + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial a_i}\right) &= \left(\frac{\partial P_i}{\partial a_j}\right) + \frac{\partial P_i}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_j} + \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial a_j}\right) + \frac{\partial P_1}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_j}\right]\frac{\partial a_1}{\partial a_i} + P_1 \frac{\partial^2 a_1}{\partial a_i \partial a_j}.
\end{aligned} \quad (74)$$

Если мы выберемъ функцію a_1 такимъ образомъ, что

$$K + P_1 \frac{\partial a_1}{\partial t} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (75)$$

и слѣдовательно:

$$a_1 = -\int \frac{K}{P_1} dt + \psi (x, a_2, \ldots a_n), \quad . \quad . \quad . \quad (76)$$

гдѣ ψ есть произвольная функція, то выраженіе dL будетъ приведено къ главнымъ параметрамъ. Введемъ для этого случая обозначенія:

$$- dL = p_1 dv_1 + p_2 dv_2 + \ldots + p_n dv_n, \quad . \quad . \quad . \quad (77)$$

гдѣ $p_1, p_2, \ldots p_n$ суть опредѣленныя функціи отъ $v_1, v_2, \ldots v_n$ и температуры θ, отсчитанной по абсолютной скалѣ отъ абсолютнаго нуля. Количества $v_1, \ldots v_n$, какъ показываютъ наблюденія, вообще представляютъ собою нѣкоторыя геометрическія величины, измѣненія коихъ могутъ дѣлаться зависимыми отъ времени, характеризуясь ихъ видимыми скоростями. Поэтому упомянутые параметры могутъ быть разсматриваемы какъ обобщенныя координаты. Для каждаго момента какого либо обратимаго термическаго измѣненія обобщенныя силы, приложенныя по упомянутымъ координатамъ, остаются уравновѣшенными, не обусловливая никакихъ ускореній, но производя отличную отъ нуля работу на соотвѣтствующихъ независимыхъ другъ отъ друга перемѣщеніяхъ. Въ такомъ случаѣ температура, измѣненія которой не могутъ быть непосредственно произведены какою либо видимою внѣшнею силою, должна быть разсматриваема какъ функція нѣкоторой скорости $\dot{\omega}$, по нѣкоторой неподдающейся непосредственному наблюденію координатѣ ω, и остальныхъ координатъ $v_1, \ldots v_n$. Координата ω, коей производная по времени есть $\dot{\omega}$, совсѣмъ не должна входить въ выраженія, характеризующія термическія движенія, ибо въ такомъ случаѣ всякіе термическіе процессы были бы безусловно необратимы по невозможности одновременной обратимости функціи и ея производной. Такимъ образомъ, потенціальная энергія П термической системы должна быть функціею только координатъ $v_1, \ldots v_n$. Если мы обозначимъ черезъ T кинетическую энергію такой системы, то вообще будемъ имѣть:

$$U = \Pi + T, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (78)$$

---

[1]) Такого рода координата, входящая въ выраженіе кинетической энергіи только своею производною, называется по Гельмгольтцу *циклической*, а по Дж. Дж. Томсону—*киностенической*.

*

причемъ T, будучи однородною функцiею второй степени отъ всѣхъ скоростей, вообще представится въ видѣ:

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=n}\sum_{j=1}^{j=n} A_{i,j}\,\dot{v}_i\,\dot{v}_j + \dot{\omega}\sum_{i=1}^{i=n} C_i\,\dot{v}_i + \frac{1}{2}\,B\,\dot{\omega}^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

гдѣ $\dot{v}_1, .. \dot{v}_n$ обозначаютъ производныя по времени отъ соотвѣтствующихъ координатъ и $A_{i,j} = A_{j,i}$; кромѣ того, коэффицiенты $A_{i,j}$, C_i и B должны быть разсматриваемы какъ функцiи параметровъ $v_1, \,.\,.\, v_n$. Измѣненiе кинетической энергiи dT, происходящее вслѣдствiи безконечно малыхъ приращенiй параметровъ $v_1, \,.\,.\, v_n$ и скоростей $\dot{v}_1, \,.\,.\, \dot{v}_n$. представится въ видѣ:

$$dT = \sum_{s=1}^{s=n}\left\{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=n}\sum_{j=1}^{j=n}\frac{\partial A_{i,j}}{\partial v_s}\dot{v}_i\,\dot{v}_j\,dv_s + \dot{\omega}\sum_{i=1}^{i=n}\frac{\partial C_i}{\partial v_s}\dot{v}_i\,dv_s + \frac{1}{2}\,\frac{\partial B}{\partial v_s}\,\dot{\omega}^2\,dv_s\right\}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=n}\sum_{j=1}^{j=n} A_{i,j}\left(\dot{v}_i\,d\dot{v}_j + \dot{v}_j\,d\dot{v}_i\right) + d\dot{\omega}\sum_{i=1}^{i=n} C_i\,\dot{v}_i + B\dot{\omega}\,d\dot{\omega} \quad . \quad . \quad (80)$$

При обратимыхъ измѣненiяхъ скорости $\dot{v}_1, \,.\,.\, \dot{v}_n$ должны быть разсматриваемы, какъ безконечно малыя величины, вслѣдствiе чего для такого случая приращенiе dT принимаетъ видъ:

$$dT = \sum_{s=1}^{s=n}\frac{1}{2}\,\frac{\partial B}{\partial v_s}\,\dot{\omega}^2\,dv_s + B\dot{\omega}\,d\dot{\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

Такъ какъ извнѣ сообщенныя скорости по координатамъ не измѣняютъ однако хода термическихъ процессовъ, отнимая только у нихъ возможность обратимости, то выраженiе (81) должно сохранять свой видъ и для того случая, когда скорости $\dot{v}_1, \,.\,.\, \dot{v}_n$ не будутъ нулямъ, но когда при этомъ термическимъ процессомъ не будутъ вызваны новыя къ нимъ приращенiя, т. е. когда всякое $d\dot{v}_i = 0$. Для удовлетворенiя вышеизложеннымъ требованiямъ необходимо выполненiе условiй:

$$\frac{\partial A_{i,j}}{\partial v_s} = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial v_s} = 0, \quad C_i = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (82)$$

Тогда въ общемъ случаѣ возникновенiя ускоренiй dT будетъ имѣть видъ:

$$dT = \sum_{s=i}^{s=n}\frac{1}{2}\,\frac{dB}{dv_s}\,\dot{\omega}^2\,dv_s + B\dot{\omega}\,d\dot{\omega} + {}^1/_2\sum_{i=1}^{i=n}\sum_{j=1}^{j=n} A_{i,j}\left(\dot{v}_i d\dot{v}_j + \dot{v}_j d\dot{v}_i\right)$$

$$= d\left(\frac{1}{2}\,B\dot{\omega}^2\right) + d\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=n}\sum_{j=1}^{j=n} A_{i,j}\,\dot{v}_i\dot{v}_j\right) = dT_1 + dT_2, \quad . \quad . \quad (83)$$

при чемъ всякое $A_{i,j}$ постоянно, а

$$dT_1 = d\left(\frac{1}{2} B\dot{\omega}^2\right) \quad \text{и} \quad dT_2 = d\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=n}\sum_{j=1}^{j=n} A_{i,j}\, \dot{v}_i \dot{v}_j\right), \quad . \quad . \quad . \quad (84)$$

гдѣ dT_1 должно быть разсматриваемо какъ приращеніе кинетической энергіи теплового движенія, а dT_2 какъ приращеніе кинетической энергіи видимаго движенія.

Представимъ себѣ, что при нѣкоторыхъ значеніяхъ термическихъ параметровъ $v_1, \ldots v_n, \dot{\omega}$ тѣлу сообщены нѣкоторые импульсы, вслѣдствіе коихъ образуются скорости $\dot{v}_1, \ldots \dot{v}_n$. Эти послѣднія до тѣхъ поръ не измѣнятъ хода термическаго процесса, пока при нѣкоторыхъ новыхъ значеніяхъ термическихъ параметровъ и подъ условіемъ неизмѣнности всей энергіи системы упомянутыя скорости не сведутся къ нулямъ. Въ такомъ случаѣ очевидно, что условіе неизмѣнности суммы $T_1 + T_2$, при неизмѣнномъ П, т. е. при неизмѣнныхъ $v_1, \ldots v_n$, повлечетъ за собою увеличеніе T_1 съ превращеніемъ T_2 въ нуль, а слѣдовательно и увеличеніе $\dot{\omega}^2$. Превращеніе энергіи вида T_2 въ энергію вида T_1 можетъ имѣть мѣсто непрерывно, въ каждый моментъ процесса, при каждомъ новомъ безконечно маломъ приростѣ dT_2. Такого рода непрерывное превращеніе энергіи видимыхъ движеній въ тепловую энергію представляетъ намъ картину явленій, наблюдаемыхъ при треніи.

Разсматривая величины $-p_1, -p_2, \ldots -p_n$, входящія въ выраженіе dL (77), какъ обобщенныя внѣшнія силы, приложенныя по обобщеннымъ координатамъ $v_1, v_2, \ldots v_n$, и обозначая черезъ Ω нѣкоторую обобщенную силу, измѣняющую циклическую координату ω, мы напишемъ уравненія движенія въ такой формѣ:

$$-p_i - \frac{\partial \Pi}{\partial v_i} = -\frac{\partial T}{\partial v_i} + \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{v}_i}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

отъ $i=1$ до $i=n$,

$$\Omega - \frac{\partial \Pi}{\partial \omega} = -\frac{\partial T}{\partial \omega} + \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\omega}}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (86)$$

при чемъ τ обозначаетъ время, и дѣйствіе силы Ω на не входящую въ уравненія движенія циклическую координату ω представитъ картину ея измѣненія термическимъ общеніемъ.

Для случая термической системы мы имѣемъ вообще:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \omega} = \frac{\partial T}{\partial \omega} = 0,$$
$$\frac{\partial T}{\partial v_i} = \frac{\partial T_i}{\partial v_i} = \frac{1}{2}\dot{\omega}^2 \frac{\partial B}{\partial v_i}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (87)$$

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{v}_i}\right)=\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\right)=A_{i,1}\frac{d\dot{v}_1}{d\tau}+A_{i,2}\frac{d\dot{v}_2}{d\tau}+\ldots A_{i,n}\frac{d\dot{v}_n}{d\tau} \quad . \quad . \quad (87)$$

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\omega}}\right)=\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\right)=\frac{d}{d\tau}\left(B\dot{\omega}\right)=B\frac{d\varpi}{d\tau}+\dot{\omega}\left(\frac{\partial B}{\partial v_1}\dot{v}_1\right.$$

$$\left.+\frac{\partial B}{\partial v_2}\dot{v}_2+\ldots\frac{\partial B}{\partial v_n}\dot{v}_n\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (89)$$

Если термическія измѣненія происходятъ безъ видимыхъ ускореній, то уравненія (85) и (86) принимаютъ видъ:

$$-p_i-\frac{\partial \Pi}{\partial v_i}=-\frac{\partial T_1}{\partial v_1}=-\frac{1}{2}\dot{\omega}\frac{\partial B}{\partial v_s}$$

или:

$$p_i=-\frac{\partial(\Pi-T_1)}{\partial v_i}=-\frac{\partial}{\partial v_i}\left(\Pi-\frac{1}{2}B\dot{\omega}^2\right) \quad . \quad . \quad . \quad (90)$$

отъ $i=1$ до $i=n$

и

$$\Omega=\frac{d}{d\tau}\left(B\dot{\omega}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (91)$$

Уравненія (90) и (91) остаются тѣми же самыми, будетъ ли измѣненіе системы происходить съ безконечно малыми или съ конечными постоянными скоростями. Въ первомъ случаѣ измѣненія могутъ быть обращены; во второмъ случаѣ они идутъ только въ одномъ смыслѣ, но такимъ же образомъ, какъ и тогда, когда они могли бы быть обращены.

Въ случаѣ, когда термическій процессъ сопровождается видимыми ускореніями, къ силамъ $-p_1, \ldots -p_n$ прикладываются новыя силы, положимъ: $-p_1' \ldots -p_n'$, такимъ образомъ, что равнодѣйствующія $-(p_1+p_1'), \ldots -(p_n+p_n')$ уже не удовлетворятъ уравненіямъ (90). Тогда уравненія движенія принимаютъ видъ:

$$(p_i+p_i')=-\frac{\partial(\Pi-T_1)}{\partial v_i}-\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\right)$$

$$=-\frac{\partial \Pi}{\partial v_i}+\frac{1}{2}\dot{\omega}^2\frac{\partial B}{\partial v_i}-\frac{1}{2}\sum_{s=1}^{s=n}A_{i,s}\frac{d\dot{v}_s}{d\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (92)$$

отъ $i=1$ до $i=n$,

при чемъ уравненіе (91) остается тѣмъ же и для случая видимыхъ ускореній, т. е.

$$\Omega=\frac{d}{d\tau}(B\dot{\omega}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (93)$$

Сравнивая уравненія (90) и (92), мы находимъ, что

$$p_i' = -\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\right) = -\frac{1}{2}\sum_{s=1}^{s=n} A_{i,s}\frac{d\dot{v}_s}{d\tau} \quad . \quad . \quad . \quad (94)$$

отъ $i = 1$ до $i = n$,

т. е. что измѣненіе движенія, обусловленное возникновеніемъ видимыхъ ускореній, не зависитъ отъ совмѣстно съ нимъ идущаго термическаго процесса. Кромѣ того, сравнивая оба уравненія (91) и (94), одинакія для случаевъ движенія съ ускореніями или безъ оныхъ, мы видимъ, что существуетъ нѣкоторая функція $B\omega$ отъ параметровъ $\dot{v}_1 \,.\,.\, \dot{v}_n$ и ω, которая въ обоихъ упомянутыхъ случаяхъ движенія одинаково измѣняется термическимъ общеніемъ, или остается постоянною при отсутствіи таковаго, т. е. при условіи, что $\Omega = 0$.

Работа прибавочныхъ силъ $-p_i'$ на перемѣщеніяхъ dv_i выразится черезъ

$$-\sum_{i=1}^{i=n} p_i' dv_i = \sum_{i=1}^{i=n}\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\right)\dot{v}_i d\tau; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (95)$$

но такъ какъ

$$\sum \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\right)\dot{v}_i = \frac{d}{d\tau}\sum\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\dot{v}_i - \sum\frac{\partial T_2}{\partial \dot{v}_i}\frac{d\dot{v}_i}{d\tau}$$

$$= \frac{d}{d\tau}\,2T_2 - \frac{dT_2}{d\tau},$$

ибо T_2 по условію есть функція только одних $\dot{v}_i$, то выраженіе (95) превращается въ

$$-\sum p_i' dv_i = dT_2 \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (96)$$

Такъ какъ T_2 есть независимая отъ T_1 положительная величина, то приращеніе dT_2 отъ нулевого значенія T_2 будетъ всегда положительно. Слѣдовательно, силы, удовлетворяющія условіямъ (90) обратимости термическаго процесса, при нарушеніи этихъ условій возникновеніемъ ускореній, всегда произведутъ нѣкоторую излишнюю положительную работу (96).

Помня свойства свободной энергіи F, опредѣляемыя уравненіями (39) и обращая вниманіе на уравненія (90), мы можемъ положить для разсматриваемаго движенія:

$$F = \Pi - T_1 \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (97)$$

Тогда, обозначая черезъ dL работу внѣшнихъ силъ, мы можемъ написать, на основаніи (90) [1]), что для обращаемыхъ процессовъ:

$$\partial F = dL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (98)$$

а для необращаемыхъ, на основаніи (96):

$$dL = -\sum (p_i + p'_i)\ dv_i = \partial F + dT_2, \quad . \quad . \quad . \quad (99)$$

т. е.

$$\partial F < dL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (100)$$

Другими словами, *приращеніе свободной энергіи не можетъ ни въ какомъ случаѣ быть больше, чѣмъ работа, произведенная внѣшними силами, если предварительно оное было равно этой работѣ* (т. е. если предварительно было $T_2 = 0$).

Если T_2 не равно нулю, то приращеніе dT_2 можетъ быть отрицательнымъ; но система можетъ быть приведена опять къ состоянію, доступному для обращаемыхъ измѣненій, т. е. къ такому, для котораго $T_2 = 0$. Уменьшеніе кинетической энергіи видимаго движенія T_2 можетъ быть произведено или постепенно, сопровождаясь измѣненіемъ координатъ $v_1, \ldots v_n$, или мгновенно, дѣйствіемъ импульса при данныхъ величинахъ упомянутыхъ координатъ. Измѣненіе термическихъ функцій Π, T_1, $B\dot{\omega}$ и F идутъ при этомъ совершенно независимо отъ убыванія или прибыванія энергіи dT_2, такъ какъ уравненія (90) и (91) независимы отъ уравненій (94), за исключеніемъ того обстоятельства, что скоростями видимыхъ движеній, опредѣляемыми ур. (94), задаются необращаемыя направленія измѣненій координатъ $v_1, \ldots v_n$, т. е. знаки приращеній $dv_1, \ldots dv_n$. Такимъ образомъ, системы уравненій (90) и (91), съ одной стороны, и уравненій (94), съ другой, играютъ одна по отношенію къ другой роль кинематическихъ условій.

Если описанныя выше необратимыя измѣненія совершаются подъ условіемъ сохраненія всей энергіи разсматриваемой системы, то должно удовлетворяться уравненіе

$$d\Pi + dT_1 + dT_2 = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (101)$$

или, такъ какъ по ур. (84):

$$dT_1 = \frac{1}{2}\dot{\omega}^2\ dB + B\dot{\omega}d\dot{\omega}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (102)$$

---

[1]) При чемъ $dF = \partial F + \frac{\partial F}{\partial \dot{\omega}}\, d\dot{\omega}$.

а по уравленію (97), помня смыслъ обозначенія ∂:

$$\partial\Pi = \partial\Pi = \partial F + \partial T_1 = \partial F + \frac{1}{2}\dot{\omega} dB, \quad . \quad . \quad (103)$$

то уравненіе (101) напишется въ видѣ:

$$\partial F + \dot{\omega} d(B\dot{\omega}) = -dT_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (104)$$

Если мы подберемъ циклическую скорость такимъ образомъ, что:

$$B\dot{\omega} = \varphi(S) \quad \text{и} \quad \dot{\omega} = \theta\dot{\varphi}(S), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (105)$$

гдѣ S есть энтропія, а θ абсолютная температура, то уравненіе (104), выраженное въ термодинамическихъ терминахъ, приметъ видъ:

$$\partial F + \theta dS = -dT_2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (106)$$

причемъ количества p_1 . . p_n, входящія въ выраженіе F и заданныя какъ функціи отъ v_1, . . v_n и $\dot{\omega}$, должны быть выражены въ функціяхъ отъ v_1, . . v_n и θ при помощи условія (105). Уравненіе (104) или ему эквивалентное уравненіе (106) показываетъ, что сохраненіе энергіи возможно при всякомъ знакѣ у dT_2, если существуетъ дѣйствіе внѣшняго термическаго общенія, обусловленнаго измѣненіемъ функціи $B\dot{\omega}$ или ей аналогичной функціи S, ибо приращенія:

$$\frac{\partial}{\partial\omega}(B\dot{\omega})d\dot{\omega} \quad \text{или} \quad \frac{\partial S}{\partial\theta}d\theta$$

остаются совершенно произвольными и обратимыми независимо отъ возникновенія видимыхъ скоростей. Такимъ образомъ, условіе сохраненія энергіи потребуетъ увеличенія энтропіи при одномъ направленіи видимыхъ скоростей, или оно же потребуетъ уменьшенія энтропіи при другомъ направленіи упомянутыхъ скоростей. Если же $B\dot{\omega}$, а слѣдовательно и S, остаются постоянными, то условіе сохраненія энергіи можетъ быть удовлетворено, или только когда dT_2 положительное, или только когда dT_2 отрицательное, и притомъ когда измѣненіе энергіи видимаго движенія не происходитъ мгновенно отъ дѣйствій импульсовъ. При измѣненіи скоростей импульсами координаты v_1, . . v_n остаются неизмѣнными, и условіе (104), съ аналогичнымъ ему условіемъ (105), превращаются въ:

$$\dot{\omega} B d\dot{\omega} = -dT_2 \quad \text{и} \quad \theta\frac{\partial S}{\partial\theta}d\theta = -dT_2 \, . \quad . \quad . \quad . \quad (107)$$

Отсюда, заключаемъ, что *для сохраненія энергіи системы эта послѣдняя должна быть нагрѣваема извнѣ при мгновенномъ уменьшеніи энергіи ея видимаго движенія, и наоборотъ, она должна быть охлаждаема при мгновенномъ увеличеніи энергіи видимаго движенія.*

Измѣненіе температуры тѣла при постоянствѣ всѣхъ остальныхъ его термическихъ параметровъ можетъ быть достигнуто не только термическимъ общеніемъ, но также и измѣненіемъ какихъ либо необратимыхъ параметровъ того же самаго тѣла. Но таковыя измѣненія, какъ показываетъ опытъ. могутъ идти только въ смыслѣ повышенія температуры, и слѣдовательно, въ смыслѣ увеличенія энтропіи. Отсюда заключаемъ, что *невозможно мгновенное превращеніе тепловой энергіи въ энергію видимаго движенія, и что обратное превращеніе всегда должно сопровождаться повышеніемъ температуры и увеличеніемъ энтропіи.* Такъ какъ всякое дѣйствіе удара о неподвижныя стѣнки ведетъ къ уменьшенію энергіи видимаго движенія при отсутствіи теплового общенія, то признакомъ сохраненія энергіи при ударѣ должно служить повышеніе температуры соударяющихся тѣлъ.

XIII. **Простѣйшій случай механической аналогіи термическихъ измѣненій.**

Вообразимъ себѣ движеніе нѣкоторой матеріальной точки, выраженное въ сферическихъ координатахъ на плоскости. Пусть r будетъ для момента времени τ разстояніе движущейся точки съ массою m, отъ нѣкотораго неподвижнаго центра, и пусть ω будетъ уголъ, который направленіе разстоянія r, считаемое отъ центра, образуетъ съ данною неподвижною прямою. Кинетическая энергія массы m представится тогда въ видѣ

$$T = \frac{m\dot{r}^2}{2} + \frac{mr^2}{2}\dot{\omega}^2,$$

при чемъ полагаемъ

$$T_1 = \frac{mr^2}{2}\dot{\omega}^2,\ T_2 = \frac{m\dot{r}^2}{2} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ (108)$$

и обозначаемъ

$$\dot{r} = \frac{dr}{d\tau},\ \dot{\omega} = \frac{d\omega}{d\tau}.$$

Обозначимъ черезъ $-p$ силу, производящую ускореніе по направленію разстоянія r и черезъ Ω обобщенную силу, производящую измѣненіе угловой скорости $\dot{\omega}$ [1]). Такъ какъ потенціальная энергія Π въ нашемъ примѣрѣ отсутствуетъ, то уравненія движенія будутъ имѣть форму:

---

[1]) Т. е. Ω есть моментъ около начала 0 силы, перпендикулярной къ направленію r.

$$-p = -\frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T_2}{\partial \dot{r}}\right) = -mr\dot{\omega}^2 + m\frac{d\dot{r}}{d\tau}$$
$$\Omega = \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial T_1}{d\dot{\omega}}\right) = \frac{d}{d\tau}(mr^2\dot{\omega}) \quad . \quad . \quad (109)$$

Работа силы Ω при безконечно маломъ измѣненіи положенія тѣла выразится черезъ

$$\Omega d\omega = \Omega\dot{\omega}d\tau = \dot{\omega}\frac{d}{d\tau}(mr^2\dot{\omega}) = 2m\dot{\omega}^2 rdr + mr^2\dot{\omega}d\dot{\omega}$$

или $\quad . \quad . \quad (110)$

$$\Omega\dot{\omega}d\tau = \frac{1}{2}m\dot{\omega}^2 r^2 2\,\frac{\frac{d}{d\tau}(mr^2\dot{\omega})\,d\tau}{mr^2\dot{\omega}} = T_1 d\,(lg 2mr^2 T_1).$$

Если скорость $\dot{r}$, которую мы назовемъ видимою, постоянна, то первое изъ урр. (109) даетъ намъ:

$$pr = 2T_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (111)$$

соотношеніе, аналогичное съ закономъ измѣненія состоянія идеальнаго газа, причемъ T_1 играетъ роль абсолютной температуры θ, r — объема v, а функція $lg(2mr^2T_1)$ соотвѣтствуетъ энтропіи S измѣненіе которой при безконечно малыхъ приращеніяхъ параметровъ r и $\dot{\omega}$ выразится черезъ

$$dS = 2m\dot{\omega}rdr + mr^2 d\dot{\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (112)$$

и не будетъ зависѣть отъ скорости $\dot{r}$ для данныхъ dr и $d\dot{\omega}$.

Если скорость $\dot{r}$ равна нулю, то мы будемъ имѣть движеніе по кругу радіуса r, ускоряемое дѣйствіемъ момента Ω. Измѣняя безконечно малыми приращеніями силу p, мы можемъ перевести, безъ замѣтныхъ скоростей по r, одно круговое движеніе въ другое. Съ возникновеніемъ скорости $\dot{r}$ круговое движеніе перестанетъ имѣть мѣсто. Скорость $\dot{r}$ можетъ быть однако, при всякомъ положеніи массы m, снова сведена къ нулю и движеніе обращено въ круговое двумя способами. Во первыхъ, при помощи импульса — $m\dot{r}$, приложеннаго по r и дѣйствующаго обратно направленію существующей скорости, эта послѣдняя обращается въ нуль, а $\dot{\omega}$ останется неизмѣнною. Въ такомъ случаѣ энергія системы, $\frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{1}{2}mr^2\dot{\omega}^2$, измѣнится, уменьшившись на величину $\frac{1}{2}m\dot{r}^2$; энтропія же останется, очевидно, неизмѣнною, ибо $\dot{\omega}$ не измѣнится. Во вторыхъ, скорость $\dot{r}$ можетъ быть тоже мгновенно сведена къ нулю безъ измѣненія энергіи, что можетъ быть достигнуто моментальнымъ введеніемъ связей, реакція которыхъ не производитъ работы. Напримѣръ, мы могли бы представить себѣ такое приспособленіе,

при помощи котораго вся скорость точки m отражалась бы въ данный моментъ отъ нѣкоторой упругой стѣны по направленію перпендикулярному къ r, безъ измѣненія своей величины. Въ такомъ случаѣ энергія остается неизмѣнною. Но такъ какъ $\dot{r}$ обращается въ нуль (ибо вся скорость направляется по отраженію перпендикулярно къ r, то слагаемое $\frac{1}{2} mr^2\dot{\omega}^2$ суммы $\frac{1}{2} mr^2\dot{\omega}^2 + \frac{1}{2} m\dot{r}^2$, представляющей энергію, должно увеличиться на счетъ исчезнувшаго слагаемаго $\frac{1}{2} m\dot{r}^2$. Слѣдовательно, аргументъ энтропіи $r^2\dot{\omega}$ тоже увеличится. Упомянутымъ отраженіемъ, очевидно, обусловливаются два импульса: одинъ по направленію r, равный $-m\dot{r}$, а другой по направленію перпендикулярному къ r, равный mr $(\dot{\omega}_1 - \dot{\omega})$. Работа обоихъ импульсовъ равна нулю, т. е.

$$-\frac{1}{2} m\dot{r}^2 + \frac{1}{2} mr^2 (\dot{\omega}_1 - \dot{\omega}) (\dot{\omega}_1 + \dot{\omega}) = 0 \quad . \; . \; . \quad (113)$$

XIV. Соотношеніе между температурою θ и циклическою скоростію $\dot{\omega}$.

Такъ какъ работа внѣшней силы по циклической координатѣ, равная $\Omega\dot{\omega}dt$ и вычисленная изъ ур. (91), должна представлять ту часть приращенія энергіи, которая обусловливается термическимъ общеніемъ, то должно существовать равенство:

$$\Omega\dot{\omega}dt = \dot{\omega}d(B\dot{\omega}) = \theta dS \,, \quad . \; . \; . \; . \quad (114)$$

причемъ $\dot{\omega}$ должно быть разсматриваемо какъ функція отъ θ, $v_1, \, . \, . \, v_n$, а B какъ функція только отъ $v_1, \, . \, . \, v_n$.

Уравненіе (114) можно представить въ видѣ

$$\frac{1}{2} B\dot{\omega}^2 2 \frac{d(B\dot{\omega})}{B\dot{\omega}} = \theta dS, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (115)$$

или вводя обозначенія

$$T_1 = \frac{1}{2} B\dot{\omega}^2, \; \alpha = lg(B\dot{\omega})^2, \quad . \; . \; . \; . \quad (116)$$

можно также писать:

$$T_1 d\alpha = \theta dS, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (117)$$

причемъ T_1 и α должны быть разсматриваемы какъ искомыя функціи параметровъ, входящихъ въ S. Съ другой стороны мы имѣемъ согласно съ ур. (45):

$$dU = \theta dS + \partial F = d(\Pi + T_1), \quad . \; . \; . \; . \quad (118)$$

причемъ S и F связаны уравненіемъ (48):

$$S = -\frac{\partial F}{\partial \theta}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (119)$$

Сравнивая множителей при независимыхъ другъ отъ друга приращеніяхъ $d\theta$, $dv_1, \ldots dv_n$, мы найдемъ изъ уравненія (117) слѣдующія соотношенія:

$$T_1 \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial S}{\partial \theta}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (120)$$

$$T_1 \frac{\partial \alpha}{\partial v_i} = \theta \frac{\partial S}{\partial v_i}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (121)$$

а изъ уравненія (118):

$$\frac{\partial T_1}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial S}{\partial \theta}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (122)$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial v_i} + \frac{\partial T_1}{\partial v_i} = \theta \frac{\partial S}{\partial v_i} + \frac{\partial F}{\partial v_i}, \quad . \quad . \quad . \quad (123)$$

Исключая $\frac{\partial \alpha}{\partial v_i}$ и $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ изъ уравненій (120) и (121) и помня уравненіе (122), мы получаемъ уравненія нижеслѣдующаго вида для опредѣленія производныхъ отъ T_1 по $v_1, \ldots v_2$:

$$\frac{\partial T_1}{\partial v_i} + \frac{\frac{\partial S}{\partial v_i}}{\theta \frac{\partial S}{\partial \theta}} T_1 = \theta \frac{\partial S}{\partial v_i}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (124)$$

отъ $i = 1$ до $i = n$.

Производная же T_1 по θ дается уравненіемъ (122).

Зная T_1, мы опредѣлимъ функцію α изъ дифференціальныхъ уравненій (120) и (121), а функцію Π—изъ уравненій (108). При этомъ постоянныя интеграціи должны быть выбираемы такъ, чтобы θ обращалась въ нуль вмѣстѣ съ $\dot{\omega}$ и слѣдовательно вмѣстѣ съ T_1.

Для случая газа мы имѣемъ согласно съ уравненіемъ (55):

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{R}{\varkappa - 1} \frac{1}{\theta}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (125)$$

а слѣдовательно, по уравненію (122):

$$T_1 = \frac{R}{\varkappa - 1} \theta + f(v). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (126)$$

Но такъ какъ θ обращается въ нуль вмѣстѣ съ θ, то функція $f(v)$ должна быть положена равною нулю, вслѣдствіе чего уравненіе (124) тождественно удовлетворяется положеніемъ:

$$T_1 = \frac{R}{\varkappa - 1} \theta. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (127)$$

Подставляя найденное выраженіе T_1 въ уравненіе (120) и помня (125), мы получаемъ:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\theta} = \frac{1}{\theta}, \quad \alpha = lg\theta + f(v). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (128)$$

Подставляя это выраженіе въ уравненіе (121) и помня, что согласно съ уравн. (55)

$$\theta \frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{R\theta}{v}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (129)$$

мы получаемъ:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f(v)}{\partial v} &= (\varkappa - 1)\frac{\partial v}{v}, \\ f(v) &= lg M v^{\varkappa - 1} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (130)$$

гдѣ M есть нѣкоторая произвольная постоянная. Такимъ образомъ имѣемъ:

$$\alpha = lg M\theta v^{\varkappa - 1}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (131)$$

Слѣдовательно, согласно съ обозначеніями (116):

$$(B\dot{\omega})^2 = M\theta v^{\varkappa - 1}, \ \frac{1}{2} B\dot{\omega}^2 = \frac{R}{\varkappa - 1}\theta, \quad . \quad . \quad (132)$$

откуда

$$\dot{\omega}^2 = \left(\frac{2R}{\varkappa - 1}\right)^2 \frac{\theta}{Mv^{\varkappa - 1}}, \ B = M\frac{(\varkappa - 1)v^{\varkappa - 1}}{2R}. \quad . \quad . \quad . \quad (133)$$

XV. Опредѣленіе вспомогательнаго понятія о количествѣ тепла.

Съ установленіемъ понятія объ энтропіи и представленія термическихъ процессовъ въ видѣ послѣдовательныхъ механическихъ измѣненій энергіи термодинамическихъ системъ, количество тепла можетъ быть опредѣлено, какъ то количество энергіи, которое обусловливаетъ измѣненіе энтропіи даннаго тѣла. За единицу количества тепла можетъ быть принято приращеніе энергіи опредѣленнаго тѣла при опредѣленномъ измѣненіи энтропіи. Такъ какъ существуютъ экспериментальные способы сравненія приращенія тепловой энергіи одного тѣла съ ея приращеніемъ или убылью въ другомъ тѣлѣ, то является возможность измѣренія энергіи, измѣняющей энтропію, въ произвольно установленныхъ единицахъ тепла. За такую единицу тепла принимаютъ то количество энергіи, которое измѣняетъ энтропію одного килограмма воды, когда температура этого послѣдняго, при постоянствѣ всѣхъ прочихъ его термическихъ параметровъ, измѣняется на одинъ градусъ (абс. скалы) вверхъ отъ температуры таянія льда, подъ давленіемъ мегадины на

квадратный центиметръ. Такая единица тепла есть *большая калорія*; ея тысячная доля есть *малая калорія*. Кратное число калорій соотвѣтствуетъ кратному числу массовыхъ единицъ воды, нагрѣваемыхъ вышеописаннымъ образомъ на одинъ градусъ.

Если мы представимъ себѣ количество тепла dQ, измѣренное въ произвольныхъ тепловыхъ единицахъ и соотвѣтствующее измѣненію dS энтропіи даннаго тѣла, то на основаніи предыдущаго опредѣленія должно имѣть мѣсто постоянное отношеніе числа dQ къ числу θdS, представляющему въ единицахъ работы количество энергіи, обусловливающее то же самое измѣненіе dS энтропіи. То есть должно быть:

$$\frac{dQ \text{ калор.}}{\theta dS \text{ эрговъ}} = A \frac{\text{калор.}}{\text{эрг.}} = \frac{1}{J \frac{\text{эрг.}}{\text{кал.}}}, \quad . \quad . \quad . \quad (134)$$

при чемъ постоянныя количества A и J представятъ соотвѣтственно *термическій эквивалентъ работы* и *механическій эквивалентъ тепла.*

Такъ какъ измѣненіе энтропіи обусловливается не только термическимъ общеніемъ, но и необратимыми процессами, то мы можемъ сказать, что тепло получается тѣломъ не только отъ другихъ тѣлъ, но также доставляется ему путемъ необратимыхъ процессовъ.

Представимъ себѣ нѣсколько тѣлъ, находящихся въ термическомъ общеніи другъ съ другомъ, но термически изолированныхъ отъ остальныхъ тѣлъ. Если разсматриваемыя тѣла измѣняются безъ возникновенія видимыхъ скоростей по параметрамъ внѣшней работы, обладая однако разными температурами θ_1, θ_2 и т. д., то мы можемъ для каждаго изъ этихъ тѣлъ писать:

$$\begin{aligned} JdQ_1 &= \theta_1 dS_1 = dU_1 - dL_1, \\ JdQ_2 &= \theta_2 dS_2 = dU_2 - dL_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (135) \\ &\text{и т. д.} \end{aligned}$$

при чемъ обозначенія dS_1, dS_2, dU_1, dU_2, dL_1, dL_2 и т. д. сами собою понятны. Такъ какъ система тѣлъ остается термически изолированною, то

$$dU_1 + dU_2 + \ldots = dL_1 + dL_2 + \ldots$$

и, слѣдовательно, въ результатѣ сложенія урр. (135) получимъ:

$$dQ_1 + dQ_2 + \ldots = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (136)$$

Если возникаютъ видимыя скорости, то, обозначая приращенія кинетической энергіи, обусловливаемыя ими въ соотвѣтствующихъ

тѣлахъ, черезъ dT'_1, dT'_2, и т. д., а работы добавочныхъ внѣшнихъ силъ черезъ dL'_1 dL'_2 и т. д., мы можемъ написать:

$$dU_1 + dT'_1 = \theta_1 dS_1 + dL_1 + dL_1'$$
$$dU'_2 + dT'_2 = \theta_2 dS_2 + dL_2 + dL_2' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (137)$$

и т. д.

и кромѣ того по условію термической изолированности системы:

$$dU_1 + dT'_1 + dU_2 + dT'_2 + .. = dL_1 + dL'_1 + dL_2 + dL_2' + \ldots, (138),$$

откуда заключаемъ, что уравненіе (137) имѣетъ мѣсто и для случая возникновенія видимыхъ скоростей,какъ это слѣдуетъ изъ изъясненіе главъ XII и XI. Такимъ образомъ мы заключаемъ, что, *при измѣненіи энтропіи тѣлъ вслѣдствіе ихъ термическаго общенія другъ съ другомъ, количество тепла, получаемаго одними тѣлами, равно количеству тепла, отдаваемаго другими тѣлами.*

Если энергія видимаго движенія dT' превращается въ тепловую энергію, то мы должны имѣть:

$$\theta_1 dS_1 = dU_1 - dL_1 + dT'_1,$$
$$\theta_2 dS_2 = dU_2 - dL_2 + dT'_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (139)$$

и т. д.

Такъ какъ превращеніе dT' происходитъ по условію безъ затраты работы лишнихъ внѣшнихъ силъ и такъ какъ поэтому остается въ силѣ условіе

$$dU_1 + dU_2 + .. = dL_1 + dL_2 + ..,$$

то мы заключаемъ, что

$$\sum \theta dS = J \sum dQ = \sum dT' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (140)$$

Такъ какъ вся энергія видимаго движенія, $\sum dT'$, существенно положительна, то слѣдуетъ: *если термическое общеніе тѣлъ сопровождается превращеніемъ видимой кинетической энергіи въ тепловую, или аналогичнымъ этому превращенію явленіемъ тренія, то всегда существуетъ положительный избытокъ тепла, полученнаго одними тѣлами, надъ тепломъ, отданнымъ другими.*

Если мы, при работѣ внѣшнихъ силъ, заданной выраженіемъ

$$- dL = Kdt + P_1 da_1 + .. P_n da_n, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (141)$$

обозначимъ

$$\theta \frac{\partial S}{\partial t} = JC, \quad \theta \frac{\partial S}{\partial a_1} = Jh_1, \quad \ldots \quad \theta \frac{\partial S}{\partial a_n} = Jh_n, \quad . \quad . \quad (142)$$

и припомнимъ, что

$$JdQ = \theta dS,$$

то выраженіе для dQ приметъ видъ:

$$dQ = Cdt + h_1 da_1 + \ldots h_n da_n, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (143)$$

причемъ функціи C, $h_1, \ldots h_n$ будутъ представлять собою различныя *теплоемкости*. Отнесенныя къ единицѣ массы разсматриваемаго тѣла, онѣ выразятъ его *удѣльныя теплоемкости* (C — явной теплоты, а всѣ h_i — скрытой). Легко видѣть, что всѣ теплоемкости h_i опредѣляются, на основаніи уравненій (37), слѣдующимъ образомъ:

$$h_i \frac{d\theta}{dt} = A\theta \left(\frac{\partial P_i}{\partial t} - \frac{\partial K}{\partial a_i} \right) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (144)$$

отъ $i = 1$ до $i = n$.

Что же касается до теплоемкости C, то, помня, что

$$JC = \theta \frac{\partial S}{\partial t},$$

мы получимъ изъ тѣхъ же уравненій (37) путемъ дифференцированія:

$$\frac{\partial C d\theta}{\partial a_i dt} = A\theta \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial P_i}{\partial t} - \frac{\partial K}{\partial a_i} \right) - A\theta \left(\frac{\partial P_i}{\partial t} - \frac{\partial K}{\partial a_i} \right) \frac{\frac{d^2\theta}{dt^2}}{\frac{d\theta}{dt}} . \quad (145)$$

отъ $i = 1$ до $i = n$.

Такимъ образомъ, заданныя функціи $P_1, \ldots P_n$ и K позволяютъ опредѣлить всѣ теплоемкости за исключеніемъ зависимости теплоемкости C отъ температуры t, въ формѣ неизвѣстной функціи отъ t, прилагающейся къ интеграламъ уравненій (145). При этомъ предполагается однако, что выраженіе абсолютной температуры θ въ функціи температуры t, по произвольно выбранному термометру, уже опредѣлено. Подобное опредѣленіе является возможнымъ, коль скоро для какого-нибудь тѣла экспериментально обслѣдованы свойства теплоемкости C въ зависимости отъ измѣненій параметровъ $a_1, \ldots a_n$.

Такъ напримѣръ, извѣстно, что для газовъ остается постоянною теплоемкость C, соотвѣтствующая работѣ внѣшнихъ силъ, выраженной въ видѣ

$$-dL = Rdt - \frac{R(a+t)}{p} dp,$$

при чемъ:

$$pv = R(a+t).$$

Согласно съ этими данными мы должны положить въ уравненіи (145):

$$K = R, \quad P_i = \frac{R(a+t)}{d}, \quad \frac{\partial C}{\partial a_i} = \frac{\partial C}{\partial p} = 0,$$

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0,$$

откуда, на основаніи тѣхъ же соображеній, какія были сдѣланы касательно уравненія (53), мы получаемъ:

$$\theta = a + t.$$

Кіевъ. Августъ 1902.

Объ отдачѣ теплоты серебряными проволоками, нагрѣваемыми электрическимъ токомъ въ водѣ.

Е. Роговскаго.

Введеніе.

Когда тѣло имѣетъ температуру выше окружающей среды, то оно, какъ извѣстно, постепенно охлаждается, отдавая свою теплоту окружающимъ тѣламъ. Эта потеря теплоты производится въ пустотѣ при помощи лучеиспусканія, а если тѣло окружено какою-либо матеріальною средою, то кромѣ того еще и при помощи такъ называемой внѣшней теплопроводности, т. е. непосредственной передачи теплоты отъ разсматриваемаго тѣла въ окружающую среду. Если эта среда—твердое тѣло, то дальнѣйшее распространеніе теплоты происходитъ при помощи теплопроводности, а если она жидкая или газообразная, то кромѣ того еще посредствомъ теченій (конвекціи); но въ томъ и другомъ случаѣ переходъ теплоты черезъ поверхность тѣла происходитъ посредствомъ внѣшней теплопроводности, только условія дальнѣйшаго распространенія мѣняются въ зависимости отъ того, подвижна или неподвижна окружающая среда. Самая же передача теплоты въ этой средѣ отъ слоя къ слою можетъ происходить либо при помощи междучастичнаго лучеиспусканія, *актиническая* теплота, какъ ее называетъ Пушль, либо черезъ посредство ударовъ частицъ — *кинетическая* теплота [1]).

Вопросъ о лучеиспусканіи имѣетъ весьма обширную литературу; мы на ней останавливаться не станемъ, такъ какъ это мало касается нашей темы. Достаточно подробное и притомъ критическое обозрѣніе ея можно найти въ сочиненіяхъ проф. О. Д. Хвольсона

---

[1]) C. Puschl. Bemerkungen über Wärmeleitung. Wien. Sitzber. 103, 1894, p. 989—994.

и С. Я. Терешина [1]). Въ дополненіе замѣчу только, что новѣйшія наблюденія Люммера и Принсгейма надъ лучеиспусканіемъ абсолютно чернаго тѣла показали полную примѣнимость закона Стефана для абсолютно чернаго тѣла до 1500° [2]). Къ тому же результату привели и другія изслѣдованія, напр. Курльбаума и Вильсона; но для другихъ тѣлъ законъ не вполнѣ примѣняется (величина постоянной зависитъ отъ температуры) [3]).

Относительно охлаждающаго вліянія среды имѣются многочисленныя излѣдованія только для газообразной среды. Достаточно упомянуть, напр., объ изслѣдованіяхъ надъ охлажденіемъ термометровъ или резервуаровъ Дюлонга и Пти, Провостэ и Дезена, Пекле, Жамена и Ришара, Эриксона, Нарра и Витца [4]), объ изслѣ-

---

[1]) О. Д. Хвольсонъ. О современномъ состояніи актинометріи. Приложеніе къ 69 тому Записокъ Импер. СПБ. Академіи Наукъ. № 4. 1892 и Курсъ физики, томъ 3-ій, стр. 239—253, 1899.

С. Терешинъ. Къ вопросу о зависимости лучеиспусканія отъ температуры. Спб. 1898.

[2]) O. Lummer und E. Pringsheim. Die Strahlung eines schwarzen Körpers zwischen 100 und 1300° C. Wied. Ann. 63, 1897, p. 395 и Drude's Ann. 3, 1900, p. 159.

O. Lummer. Le rayonnement des corps noirs. Rapports presentés au Congrès International de Physique à Paris. Tome II, p. 41—99, 1900.

[3]) F. Kurlbaum. Ueber eine Methode zur Bestimmung der Strahlung in absolutem Masse und die Strahlung des schwarzen Körpers zweischen 0 und 100°. Wied. Ann. 65, 1898, 746.

W. E. Wilson. Radiation from a perfect radiator. The Astroph. Journ. 10, 1899, p. 80—87. Beiblätter, 24, 1900, p. 107.

[4]) Dulong et Petit. Recherches sur la mesure de températures et sur les lois de la communication de la chaleur. Annal. de Chimie et de Phys. VII, 1817, см. стр. 351—363.

F. de la Provostaye et P. Desains. Memoire sur le rayonnement de la chaleur. Ann. de Chimie et de Phys. [3] Ser., XVI, 1846, p. 337—425.

E. Péclet. Traité de la chaleur. 3-me edition. 1860. T. I, p. 375—437.

Jamin et Richard. Mémoire sur le refroidissement des gaz. C. R. 75, 1872, p. 105—113 et 453—458.

I. Ericson. Radiation at different temperatures, см. С. Я. Терешинъ, l. c. p. 81 и 163.

F. Narr. Ueber die Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen. Pogg. Annal. 142, 1871, p. 123—158.

A. Witz. Essais sur l'effect thermique des parois d'une enceinte sur le gaz qu'elle renferme. Ann. de Chimie et de Phys. (5), 15, 1878, p. 433—529. Fortschr. der Phys. 34, 1878, p. 628. Journal de Phys., I ser., T. VIII, 1879, p. 14—20.

дованіяхъ проф. О. Д. Хвольсона и Лиса [1]) надъ охлажденіемъ стержней, нагрѣваемыхъ съ одного или двухъ концовъ и, наконецъ, объ опытахъ Грове, Ривіера, Боттомлея, Шлейермахера, Кардани, Айртона и Кильгоура и Терешина надъ потерею теплоты проволоками, нагрѣваемыми токомъ [2]). Въ большей или меньшей степени результаты этихъ опытовъ, въ особенности надъ охлажденіемъ термометровъ, могутъ быть выражены формулою Дюлонга и Пти: $q=np^c t^b$, гдѣ q—количество теплоты, теряемое черезъ посредство газа, p—упругость его, t—разность между температурою тѣла и окружающей оболочки или среды, n—коэффиціентъ, зависящій отъ природы газа [3]), а для проволокъ, кромѣ того, отъ ихъ діаметра, a, b и c или нѣкоторыя постоянныя, или же функціи p и t. Однако не всѣ наблюденія подтверждаютъ законъ Дюлонга и Пти, но не всѣ изъ упомянутыхъ выше авторовъ даютъ формулы, выражающія ихъ наблюденія. По опытамъ Нарра охлаждающее дѣйствіе газа до 115° Ц. пропорціонально t, т. е. подчиняется закону Ньютона. Кардани для внѣшней теплопроводности, т. е. для количества теплоты, проходящей черезъ единицу поверхности проволоки въ единицу времени, при разности температуръ проволоки и оболочки, равной одному градусу, даетъ формулу $K=K_0+\alpha\theta$, гдѣ

---

[1]) О. Хвольсонъ. Ueber die Abhängigkeit der Wärmeleitungsfähigkeit von der Temperatur. Mémoir. de l'Acad de Sc. St. Petersb. (7), 37, 1890, № 12, 38 pp. Аппаратъ для демонстраціи различія внутренней и внѣшней теплопроводности. Журн. Р. Физ. Хим. общ. 20, 1889, p. 227.

Ch. H. Lees. On the law of cooling and its bearing on the theory of motion of heat in bars. Mem. and Proc. of Manch. Soc. (4), 3, 1870, p. 57—65.

[2]) W. R. Grove. Ueber den Einfluss der umgebenden Mittel auf das Glühen durch Voltaismus. Pogg. Ann. 80, 1849, p. 366—381. Раньше: Philos. Magaz. Dec. 1845, Pogg. Ann. 71, 1847, p. 194 и 78, 1849, p. 366.

Ch. Rivière. Essai sur le pouvoir refroidissant des gaz. Journ. de Physique. [2]. T. III, 1884, p. 473—481.

I. T. Bottomley. Proc. Roy. Soc. 37, 1884, p. 177—187; Rep. Brit. Assoc. 1884, p. 623—625. Beibl. 9, 1885, p. 51 и 786.

A. Schleiermacher. Ueber die Wärmeleitung der Gase. Wied. Ann. 34, 1888, p. 623—646.

P. Cardani. Sulla misura delle temperatura raggiunte dei fili percorsi da correnti elettriche e sui coefficienti di conduttivita esterna. Nuov. Cim. (3), 27, 1890, p. 245—253; 28, 1890, p. 10—25; 30, 1891, p. 33—60.

W. E. Ayrton and H. Kilgour. The thermal emissivity of thin wires in air. Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London, 183, 1893, p. 371—405.

С. Я. Терешинъ, l. c.

[3]) При низкихъ давленіяхъ, меньшихъ 0,1 мм., Ривіеръ нашелъ, что n не зависитъ отъ природы газа (Rivière, l. c.).

K_0 нѣкоторое постоянное, независящее отъ качества поверхности и матеріала проволоки, θ—разность между температурою проволоки и окружающей оболочки, а α—постоянное число. С. Я. Терешинъ [1]) нашелъ, что количество теплоты, теряемое черезъ воздухъ единицею поверхности проволоки въ единицу времени, хорошо выражается формулою Лорентца: $\omega\vartheta^{\frac{5}{4}}$, гдѣ ω—нѣкоторая постоянная, а ϑ—разность между температурою проволоки и окружающаго газа [2]). По Дюлонгу и Пти, показатель при ϑ равенъ 1,233; то же по Пекле, Жамену и Ришару; 1,216 по Витцу; 1,21 по Лису и 1,26 по Митчеллю [3]).

Теоретической разработкой вопроса о передачѣ теплоты конвекціею въ газахъ или жидкостяхъ занимались Обербекъ, Лоренцъ и Буссинескъ.

Первый вывелъ на основаніи гидродинамики общія формулы движенія жидкости при неодинаковости ея температуры и въ частномъ случаѣ, когда жидкость заключена между двумя сферическими поверхностями постоянной температуры [4]). Общія уравненія примѣнены имъ къ тому случаю, когда въ этомъ пространствѣ заключенъ газъ, и онъ нашелъ, что количество теплоты, уносимое теченіями, пропорціонально $\frac{\rho^4 c^2}{\lambda\mu^2}$, гдѣ ρ—плотность газа, c—его теплоемкость, λ—теплопроводность и μ—коэффиціентъ внутренняго тренія. Изъ этой формулы можно видѣть, что количество теряемой теплоты весьма быстро растетъ при увеличеніи упругости или плотности газа.

Въ другой статьѣ Обербекъ изслѣдовалъ какъ математически, такъ и опытнымъ путемъ охлажденіе вертикальной нагрѣтой проволоки, помѣщенной въ горизонтальной струѣ холоднаго воздуха [5]). Когда проволока имѣетъ квадратное сѣченіе и теченіе воздуха перпендикулярно къ одной изъ вертикальныхъ граней ея, то количество теплоты, уносимое токомъ воздуха оказывается равнымъ

$$Q = \frac{\vartheta_1 l v \rho c}{\alpha},$$

---

[1]) С. Я. Терешинъ, l. c. p. 157—159, 170—173.

[2]) L. Lorenz. Ueber die Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität. Wied. Ann. 13, 1881, p. 422—447 и 582—606.

[3]) A. C. Mitchell. On the convection of heat. Nature 1899, pp. 59, 527.

[4]) A. Oberbeck. Ueber die Wärmeleitung der Flüssigkeiten bei Berücksichtigung der Strömungen infolge von Temperaturdifferenzeu. Wied. Ann. 7, 1879, p. 271—292.

[5]) A. Oberbeck. Ueber die abkühlende Wirkung von Luftströmen. Wied. Ann. 56, 1895, p. 397—411.

где ϑ_1 — разность между температурою проволоки и воздуха, l — длина проволоки, v — скорость теченія воздуха, ρ — плотность его, c — теплоемкость, а α — нѣкоторая постоянная.

Лорентцомъ разсмотрѣнъ тотъ случай, когда въ воздухѣ подвѣшена вертикально нагрѣтая пластинка высоты H и безконечныхъ размѣровъ по горизонтальному направленію. Количество теплоты L, уносимое потокомъ воздуха въ одну секунду съ 1 квадратнаго сантиметра поверхности пластинки, равно [1])

$$L = N \sqrt[4]{\frac{cgk^3}{\eta H T}} \cdot \sqrt{\rho} \cdot \vartheta_0^{\frac{5}{4}},$$

гдѣ N нѣкоторое отвлеченное число, представляющее производную температуры воздуха по нормали къ поверхности пластинки у ея основанія, c—удѣльная теплота воздуха при постоянномъ давленіи, k—коэффиціентъ его теплопроводности, η—коэффиціентъ внутренняго тренія, а ρ—плотность его, g—ускореніе силы тяжести, T—абсолютная температура воздуха въ безконечно большомъ удаленіи отъ пластинки и ϑ_0 — разность между температурою воздуха у пластинки и T.

Наконецъ, Буссинескъ [2]) пришелъ къ выводу, что тѣло любой формы, погруженное въ тяжелую жидкость въ покоѣ и имѣющее температуру на $a°$ выше ея, теряетъ количество теплоты пропорціональное слѣдующему выраженію:

$$\gamma^{0,233} K^{0,533} C^{0,467,0} a^{1,233}$$

гдѣ γ—коэффиціентъ расширенія, K—теплопроводность жидкости и C—ея удѣльная теплоемкость. Такимъ образомъ мы видимъ, что количество теплоты, проходящее черезъ поверхность тѣла, пропорціонально нѣкоторой степени избытка температуры тѣла надъ температурою жидкости, т. е. выражается такъ же какъ для газовъ у Дюлонга и Пти. Когда тѣло находится въ потокѣ жидкости постоянной скорости v, количество теплоты, имъ теряемое, пропорціонально

$$\frac{Ka}{i} f\left(\frac{K}{Cvi}\right),$$

гдѣ i—нѣкоторое число, зависящее отъ размѣровъ тѣла, а остальныя буквы имѣютъ прежнее значеніе.

Для плоской поверхности, параллельной вертикальному потоку

[1]) L. Lorenz, l. c. p. 586.

[2]) I. Boussinesq. Mise en équation des phénomènes de convection calorifique et aperçu sur le pouvoir refroidissant des fluides. Journ. de Phys. 4 Ser., I, 1902, p. 65—71. Sur le pouvoir refroidissant d'un courant liquide ou gaseux. id. p., 71—75.

жидкости съ однимъ краемъ перпендикулярнымъ потоку и неограниченной съ другихъ сторонъ, потеря теплоты F выражается такъ:

$$F = \sqrt{\frac{KCv}{\pi}} \, \Sigma \frac{d\theta_0}{\sqrt{\delta}},$$

гдѣ буквы K, C, v имѣютъ прежнее значеніе, $d\theta$ есть разность между температурою поверхности и жидкости, а $\delta = z - Z$, гдѣ z вертикальная координата разсматриваемой точки плоскости, а Z координата нижняго края пластины. Слѣдовательно, потеря теплоты и здѣсь пропорціональна разности температуръ поверхности жидкости и кромѣ того пропорціональна корню квадратному изъ скорости теченія.

Опытныхъ изслѣдованій охлажденія тѣлъ въ жидкостяхъ сущесуществуетъ немного. До начала настоящаго изслѣдованія (до 1893 г.) кромѣ опытовъ Грове въ 1845 г., имѣвшихъ, такъ сказать, качественный характеръ, были произведены опыты Даландеромъ въ 1876 г. надъ охлажденіемъ термометровъ въ разныхъ жидкостяхъ и Серомъ (1888 г.) надъ прохожденіемъ теплоты черезъ трубы, внутри и снаружи которыхъ протекала вода. Опыты Грове [1]) производились такимъ образомъ, что въ одинаковыхъ стеклянныхъ трубкахъ были помѣщены одинаковыя спирали изъ тонкой $^1/_{80}$ дюйма діаметромъ платиновой проволоки и черезъ обѣ спирали, соединенныя послѣдовательно, пропускался одинъ и тотъ же токъ. Обѣ трубки погружались въ одинаковые сосуды, служившіе калориметрами, съ одинаковымъ количествомъ воды при одной и той же температурѣ (60°F); оказалось, что въ оба эти калориметра переходило неодинаковое количество теплоты, когда въ обѣихъ стеклянныхъ трубкахъ были или различные газы или разныя жидкости. Привожу нѣкоторыя цифры, относящіяся къ жидкостямъ. Первоначальная температура воды калориметровъ (3 унціи) была 60°F; черезъ 5 минутъ:

въ водѣ	—70,3°F;	въ скипидарѣ . . .	88,0°F
»	70,3;	въ сѣрнист. углер. .	87,1
»	69,0;	въ оливк. маслѣ . .	85,0
»	70,1;	въ нефти, ...	78,8
»	70,5;	въ спиртѣ уд. в. 0,84 .	77,0
»	68,5;	въ эфирѣ.	76,1

Каждое число представляетъ собою среднее изъ трехъ наблюденій. Если предположить, что объемъ всѣхъ жидкостей, налитыхъ въ стеклянныя трубки былъ одинъ и тотъ же, то умножая повышенія температуры на относительную плотность и удѣльную теплоемкость со-

[1]) l. c. см. выше стр. 429, примѣч. 2, и Ѳ. Петрушевскій. Курсъ наблюдательной физики, Т. II, изд. 2-ое 1874, стр. 432—433.

отвѣтственныхъ жидкостей, получимъ для количества теплоты, отданной проволоками, напр., водѣ, сѣрнистому углероду и спирту, слѣдующія цифры 10,3; 7,6 и 8,24; т. е. что наибольшею охлаждающею способностью обладаетъ вода, затѣмъ спиртъ и сѣрнистый углеродъ.

Въ опытахъ Даландера [1]) въ различныя жидкости погружался нагрѣтый предварительно ртутный или спиртовой термометръ, или особый жестяной ящикъ, 420 куб. см. вмѣстимостью, съ водою со вставленнымъ въ нее термометромъ, перемѣшиваемою при помощи мѣшалки, и наблюдалась температура черезъ каждую минуту. Отсюда получалась скорость охлажденія, которая достаточно удовлетворительно выражается формулою:

$$v = ax + bx^2 = ax(1 + \beta x),$$

гдѣ x—разность между температурою термометра и окружающей жидкости, а a, b и β постоянныя. Температура наружной жидкости опредѣлялась по термометру, помѣщенному у стѣнки сосуда. Для жестяного ящика Даландеръ предварительно убѣдился, что показанія внутренняго термометра нужно помножить на 0,96 для того, чтобы они выражали истинную температуру воды. Для примѣра привожу одинъ рядъ (А) наблюденій, гдѣ послѣдніе два столбца даютъ разность между температурою термометра и окружающей воды: первый по наблюденіямъ, второй по приведенной внизу формулѣ.

А. Ртутный термометръ въ водѣ при температурѣ 6° Ц.

Время въ минутахъ.	Наблюдаемая температура.	Разность.	
		Наблюденная.	Вычисленная.
0	28,0°	22,0°	22,0°
1	16,3°	10,3°	10,3°
2	11,8°	5,8°	5,8°
3	9,65°	3,65°	3,71°
4	8,5°	2,5°	2,5°
5	7,7°	1,7°	1,7°
6	7,25°	1,25°	1,24°
7	6,9°	0,9°	0,9°

$$v = 0{,}2915\, x\,(1 + 0{,}1147\, x)$$

[1]) G. R. Dalander. Försök öfver kroppars afsvalning i vätskor. Öfvers af kongl. Vetenskaps. Akad. Förhandl. Stockholm. 33. 1876, p. 29—57.

Результаты всѣхъ опытовъ сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

A. Ртутный термометръ въ водѣ при 6°Ц. (отъ $x=22,0°$ до $x=0,9°$) . . . . $v=0,2915x(1+0,1147x)$

B. Тоже въ водѣ при 22,6°—22,65° (отъ $x=9,0°$ до $x=0,4°$) . . . . $v=0,4943x(1+0,0601x)$

C. Спиртовой термометръ въ водѣ при 10,0—10,2° (отъ $x=20,0°$ до $x=2,0°$). . $v=0,1447x(1+0,0783x)$

D. Спиртовой термометръ въ водѣ при 21,80°—22,0° (отъ $x=11,0°$ до $x=1,15°$) $v=0,1827x(1+0,0639x)$

E. Жестяной ящикъ, наполненный водою, въ водѣ при 1,7°—2,3° (отъ $x=56,0°$ до $x=12,0°$) . . . . $v=0,0447x(1+0,1135x)$

F. Тоже въ водѣ при 2,0°—2,9° (отъ $x=59,5°$ до $x=11,2°$ . . . . $v=0,0596x(1+0,0829x)$

G. Тоже въ водѣ при 14,4°—14,7° (отъ $x=48,6°$ до $x=3,4°$). . . . . $v=0,1487x(1+0,0332x)$

H. Тоже въ водѣ при 14,7°—14,9° (отъ $x=46,4°$ до $x=3,1°$) . . . . $v=0,1554x(1+0,0339x)$

I. Тоже въ водѣ при 22,9°—23,0° (отъ $x=49,3°$ до $x=4,8°$) . . . . $v=0,1112x(1+0,0724x)$

K. Тоже въ водѣ при 25,5°—25,6° (отъ $x=42,7°$ до $x=3,3°$) . . . . $v=0,1107x(1+0,0811x)$

L. Тоже въ водѣ при 34,2°—34,1° (отъ $x=36,3°$ до $x=2,8°$) . . . . $v=0,1673x(1+0,0570x)$

M. Тоже въ водѣ при 35,4° (отъ $x=35,1°$ до $x=2,8°$) . . . . $v=0,1608x(1+0,0581x)$

Результаты опытовъ E—M сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

Первоначальная температура	Скорость охлажденія v при разности температуръ x:		
	10°	20°	40°
1,7	0,95	2,93	9,91
2	1,10	3,17	10,29
14,4	1,98	4,95	13,85
14,7	2,08	5,21	14,64
22,9	1,92	5,44	17,34
25,5	2,00	5,81	18,79
34,2	2,63	7,16	21,95
35,4	2,54	6,95	21,34

Другая серія опытовъ:

A. Спиртовой термометръ въ дистил. водѣ при 16,3°—16,4° (отъ $x=13,2°$ до $x=4,1°$). $v=0,1698x(1+0,0459x)$

B. Тоже въ 90,8% (при 16°) спиртѣ температуры 15,65°—15,75° (отъ $x=13,05°$ до $x=2,02°$). . . . . $v=0,1285x(1+0,0349x)$

C. Тоже въ ртути при 16,4° (отъ $x=7,6°$ до $x=0,4°$) . . . . $v=0,3358x(1+0,0574x)$

D. Тоже въ насыщен. растворѣ мѣднаго купороса при 16,3°—16,4° (отъ $x=13,55°$ до $x=2,05°$). . . . . $v=0,1230x(1+0,1098x)$

E. Тоже въ насыщенномъ растворѣ хлорист. натрія при 15,95°—16,0° (отъ $x=9,15°$ до $x=0,8°$). . . . . $v=0,1863x(1+0,0788x)$

Отсюда скорость охлажденія:

	при $x=5°$	при $x=10°$
въ дистил. водѣ . . .	$v=1,04$	$v=2,55$
» спиртѣ	$v=0,75$	$v=1,73$
» ртути	$v=2,16$	$v=5,29$
» конц. рас. $CuSO_4$.	$v=0,95$	$v=2,58$
» » » $NaCl$. .	$v=1,30$	$v=3,33$

Мы видимъ, что скорость охлажденія въ спирту составляетъ всего 0,72 скорости охлажденія въ водѣ; то же число, вычисленное нами на основаніи опытовъ Грове, равно 0,80, т. е. приблизительно того же порядка.

При наблюденіи охлажденія ртутнаго термометра получились иныя числа.

Такъ:

F. Ртут. термом. въ дистиллирован. водѣ при 16,8°—17,0° (отъ $x=8,2°$ до $x=0,2°$). . . . . $v=0,3189x(1+0,2183x)$

G. То же въ насыщен. растворѣ $NaCl$ при темпер. 16,8°—17,0° (отъ $x=8,6°$ до $x=0,19°$). . . . . $v=0,3565x(1+0,1987x)$

Отсюда скорость охлажденія:

	при $x=5°$	при $x=10°$
въ дистил. водѣ . . .	$v=3,34$	10,17
» насыщ. раств. $NaCl$.	$v=3,55$	10,66

Даландеръ наблюдалъ еще время, въ теченіе котораго ртутный термометръ, погруженный въ жидкость температуры 9,1°, опускался съ 35° до 25°.

Жидкость.	Время.	Среднее.
Дистил. вода	20ˢ,21ˢ,21ˢ	20ˢ,7
Спиртъ (91,4% при 22°) . .	34,36,37	35 ,7
Ртуть	10,10,10	10ˢ,0
Концен. раств. $CuSO_4$ . .	20,20,20	20ˢ,0
» » $NaCl$ . . .	19,5;19,5;20	19ˢ,7.

Принявъ время охлажденія въ водѣ за единицу, для остальныхъ жидкостей получимъ:

въ водѣ	1	въ насыщ. раств. $CuSO_4$.	1,03
» спиртѣ.	0,58	» » » $NaCl$. .	1,05
» ртути	2,07		

Числа значительно отличающіяся отъ найденныхъ выше.

Изъ этихъ опытовъ мы заключаемъ, что скорость охлажденія возрастаетъ нетолько отъ увеличенія разности температуры между охлаждающимся тѣломъ и жидкостью, но и отъ возвышенія температуры этой послѣдней и, во всякомъ случаѣ, значительно отклоняется отъ закона Ньютона.

Интересны еще опыты Даландера надъ вліяніемъ покрыванія поверхности термометровъ разными веществами на скорость ихъ охлажденія. Такъ, время, нужное для охлажденія спиртового термометра отъ 35° до 25° равно:

A. Термометръ ничѣмъ не покрытый, при температурѣ наруж. воды t_0=20,2° 1ᵐ 7ˢ

B. Термометръ покрытъ деревян. масломъ при t_0 = 19,98° 1ᵐ 18,8ˢ

C. Термометръ покрытъ тонкимъ слоемъ сала съ сажей при t_0=20,05° 1ᵐ 11ˢ

D. Термометръ покрытъ слоемъ сала съ сажей и затѣмъ станіолемъ при t_0=20,05° 1ᵐ 13,5ˢ

Время охлажденія ртутнаго термометра отъ 40° до 30° въ спирту при 22,0°:

A. Термометръ непокрытый 25ˢ,3

B. Термометръ покрытъ слоемъ сала 26ˢ,7

C. Терм. покрытъ слоемъ сала съ порошкомъ янтаря. 28ˢ,7

D. Терм. покрытъ слоемъ сала съ пескомъ . . . . 28ˢ,0.

Вліяніе покрыванія поверхности термометровъ разными веществами, какъ мы видимъ, вообще говоря, незначительно, но во всякомъ случаѣ охлажденіе термометра съ чистымъ резервуаромъ идетъ быстрѣе, чѣмъ съ резервуаромъ, покрытымъ указанными выше веществами.

Однако опыты надъ охлажденіемъ термометровъ въ жидкостяхъ не могутъ дать точнаго представленія о величинѣ внѣшней теплопроводности при переходѣ тепла изъ твердаго тѣла въ жидкость или обратно и, вообще, о законахъ этого перехода, т. е. о зависимости его отъ температуры поверхности твердаго тѣла и жидкости и другихъ условій. При этихъ опытахъ намъ совершенно неизвѣстны ни температура поверхности твердаго тѣла, ни температура прилегающей поверхности жидкости, ни скорость конвекціонныхъ потоковъ у стѣнокъ. Къ этому присоединяется еще одно обстоятельство, которое усложняетъ дѣло, а именно то, что здѣсь имѣемъ сложное явленіе перехода тепла изъ жидкости термометра (ртути, спирта или воды въ опытахъ Даландера) въ стѣнку его и изъ этой послѣдней въ наружную жидкость, или обратно, при нагрѣваніи. Опыты Депрэ (Despretz) и Онгстрема (Ångström) указываютъ на то, что скорости перехода теплоты даже изъ одного металла въ другой могутъ быть неодинаковыми, смотря по направленію перехода [1]), и дѣйствительно, Провостэ и Дезенъ нашли, что нагрѣваніе термометра въ пустотѣ и газахъ идетъ медленнѣе, чѣмъ его охлажденіе при одинаковыхъ условіяхъ [2]); точно также опыты Стантона доказали, что переходъ тепла изъ жидкости въ металлъ происходитъ медленнѣе, чѣмъ обратно [3]).

Опыты Сера [4]) велись иначе. Черезъ горизонтальную мѣдную трубку діаметромъ въ 1 см. съ тонкими стѣнками пропускался токъ холодной воды; эта трубка была окружена концентрично другой тоже мѣдной болѣе широкой трубкой, обернутой слоемъ ваты, чтобы защитить ее отъ охлажденія внѣшнимъ воздухомъ. Черезъ эту трубку пропускался токъ горячей воды въ сторону обратную теченію воды черезъ внутреннюю трубку. Температура воды при входѣ и выходѣ изъ каждой трубки измѣрялась особыми термометрами, и за температуру воды въ каждой изъ нихъ принималась

---

[1]) G. Wiedemann. Ueber die Fortpflanzung der Wärme in den Metallen. Pogg. Ann. 95, 1855, p. 337—347.

[2]) F. de la Provostaye et P. Desains l. c. p. 412.

[3]) См. ниже.

[4]) L. Ser. Traité de physique industrielle. 1888. T. I, p. 160 и слѣд.

средняя ариѳметическая изъ температуръ входящей и выходящей воды. За температуру стѣнки внутренней трубки принималась средняя ариѳметическая изъ найденныхъ, какъ указано выше, температуръ воды во внутренней и наружной трубкахъ.

Серъ принимаетъ, что количество теплоты, теряемой поверхностью охлаждающагося тѣла, какъ при помощи лучеиспусканія, такъ и при помощи конвекціи, пропорціонально разности температуръ тѣла и жидкости. На этомъ основаніи количество теплоты, проходящей черезъ элементарный поясъ ds внутренней трубки во время z можетъ быть выражено формулою:

$$dF = K(t-\theta)z ds,$$

гдѣ K нѣкоторый коэффиціентъ, t температура наружной, горячей жидкости, а θ—внутренней, холодной. Съ другой стороны эта величина

$$dF = pcd\theta,$$

гдѣ p—вѣсъ слоя жидкости во внутренней трубкѣ соотвѣтствующаго элементу ds, c—его удѣльная теплоемкость. Такимъ образомъ получается уравненіе:

$$K(t-\theta)z ds = pcd\theta.$$

Для интегрированія этого уравненія должна быть извѣстна зависимость между t, θ и s. Такъ какъ при опытахъ Сера разность между температурою горячей воды при входѣ и выходѣ ея изъ наружной трубки была невелика, то, считая при интегрированіи предыдущаго уравненія t постояннымъ, Серъ получаетъ слѣдующее уравненіе для опредѣленія K:

$$pc \lg_{\text{nat}} \frac{t^\circ-\theta^\circ}{t_1-\theta_1} = KSz.$$

Результаты опытовъ приводимъ въ слѣдующей табличкѣ, гдѣ K выражено черезъ метръ, кгркалорію и часъ.

Скорость теченія воды [1]).	K	Скорость теченія воды.	K
0,10^m	1510	0,60^m	3600
0,15	2100	0,70	3840
0,20	2530	0,80	4050
0,30	2960	0,90	4300
0,40	3170	1,00	4520
0,50	3380	1,10	4800

[1]) Одинаковая въ обѣихъ трубкахъ.

Температура t и θ или разности $t—\theta$ авторомъ не указаны. Подобные же опыты Серъ производилъ и съ воздухомъ и, напр., при скорости 1 м. онъ нашелъ, что коэффиціентъ K въ водѣ въ 1291 разъ больше, чѣмъ въ воздухѣ.

Для того, чтобы эти числа для K выразить въ системѣ [$C. G. S.$], нужно ихъ раздѣлить на 36000.

Мы видимъ, что K возрастаетъ съ v, но Серъ не даетъ формулы, выражающей зависимость этихъ величинъ другъ отъ друга. Для воздуха онъ нашелъ, что при внутреннихъ трубкахъ съ діаметромъ 5 см., 20 и 25 см. K почти пропорціонально $\sqrt{v}$; для трубки же въ см. 1 діаметромъ почти пропорціоналенъ v.

Очевидно, что въ опытахъ Сера какъ температура трубки, такъ и температура воды по обѣ стороны ея не могли быть одинаковыми вдоль этой трубки. Вышеописанные опыты Даландера и затѣмъ Стантона и наши [1]) показываютъ, что внѣшняя теплопроводность находится въ весьма сильной зависимости не только отъ разности температуръ твердаго тѣла и воды, но и отъ абсолютной температуры, и потому числа, данныя Серомъ, могутъ быть справедливыми только для нѣкоторыхъ среднихъ температуръ и притомъ неодинаковыхъ для каждаго числа его таблицы. Кромѣ того въ опытахъ Сера, также какъ и въ опытахъ надъ охлажденіемъ термометровъ, мы имѣемъ сложное явленіе перехода теплоты изъ воды въ металлъ и изъ металла въ воду [2]).

Въ 1898 году, послѣ того какъ была начата настоящая работа (въ 1893 г.), появилась работа Стантона [3]), произведенная по тому же плану, что и Сера, но обставленная болѣе тщательно и научно.

Точно также, какъ и у Сера, употреблялись двѣ концентрическія мѣдныя трубки, но эти трубки стояли вертикально и теченіе воды въ обѣихъ трубкахъ имѣло одно и то же направленіе. Толщина стѣнокъ внутренней трубки была 0,08 см., а діаметръ мѣнялся отъ 1,39 до 0,736 см., а наружная бралась такого діаметра и теченію воды сообщалась такая скорость, чтобы количество воды, протекающей черезъ одно и то же поперечное сѣченіе, было одинаково въ обѣихъ трубкахъ; тогда на сколько повышается темпера-

---

[1]) См. Введеніе ниже и главу XVIII.

[2]) См. выше стр. 437 и ниже.

[3]) T. E. Stanton. On the passage of heat between metal surfaces and liquids in contact with them. Philos. Trans. of Roy. Soc. Lond. A. Vol. 190 for 1897, p. 67—88, (1898).

тура воды съ одной стороны, на столько понижается съ другой, и средняя температура остается одинаковою во всѣхъ сѣченіяхъ. Благодаря этому, можно считать, что температура стѣнокъ внутренней трубки остается одною и тою же по всей ея длинѣ. Скорость теченія употреблялась такая, чтобы она была больше «критической» скорости Осборна Рейнольдса, т. е. такой скорости, при которой въ струѣ воды образуются вихри, перемѣшивающіе ее и не дающіе, поэтому, возможности образоваться неподвижному слою у поверхности трубокъ [1]). При скорости меньшей критической такого перемѣшиванія не происходитъ, и жидкость течетъ слоями параллельными поверхности трубокъ. Величина этой скорости для воды опредѣляется формулою

$$V_c = \frac{1}{278} \cdot \frac{P}{D} \, \frac{\text{метр.}}{\text{сек.}},$$

гдѣ $P = (1 + 0{,}0336\ T + 0{,}000221\ T^2)^{-1}$, T температура въ градусахъ Цельзія, D—діаметръ трубки [2]). Стантонъ убѣдился самостоятельными опытами, что вода въ его трубкахъ дѣйствительно вполнѣ перемѣшивалась. Для этого въ струѣ въ разныхъ точкахъ сѣченія были поставлены термометры, и они не дали замѣтной разницы. Точно также пропуская тонкую струю окрашенной жидкости во внутрь вертикальной струи воды и нагрѣвая, даже слабо, эту послѣднюю при помощи Бунзеновской горѣлки, Стантонъ убѣдился въ полномъ перемѣшиваніи жидкости.

Температура стѣнокъ внутренней трубки опредѣлялась непосредственно по ея удлиненію или, правильнѣе, ей сообщалась опредѣленная температура. Для этого нижній конецъ трубки былъ укрѣпленъ неподвижно, а верхній, закругленный, упирался въ рычагъ со стрѣлкою, устанавливаемою на опредѣленномъ дѣленіи шкалы. Опытъ велся такъ: сначала черезъ обѣ трубки пропускалась вода одной

---

[1]) Osborne Reynolds. On the dynamical theory of incompressible viscous fluids and the determination of the criterion. Proc. Roy. Soc. London. 56, 1896, p. 40—45 и An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous. Phil. Trans. of Roy. Soc., Lond. 174, 1883, p. 935—982. См. также: H. Lamb. Hydrodynamics. 1895, p. 573.

[2]) Вообще для разныхъ жидкостей движеніе будетъ прямолинейное, если $\frac{\rho D U_m}{\mu} < 1900$, и будетъ вихревое, если $\frac{\rho D U_m}{\mu} > 2000$. Здѣсь ρ — плотность жидкости, D—діаметръ трубки, U_m — средняя скорость теченія, μ—коэффиціентъ внутренняго тренія жидкости. O. Reynolds. Proc. Roy. Soc. 56, 1894, p. 40—45.

температуры T_0 и отмѣчалось положеніе стрѣлки; затѣмъ черезъ внутреннюю трубку пропускалась вода начальной температуры t_1, а температура наружной воды такъ регулировалась, чтобы стрѣлка показывала тоже самое дѣленіе, что и прежде (съ точностью до $^1/_{10}$° Ц.). Отсюда слѣдуетъ, что и средняя температура стѣнокъ внутренней трубки оставалась равною прежней, т. е. $T°$, и одной и той же на всемъ протяженіи трубки.

Окончательно Стантонъ получилъ, что количество теплоты dH, проходящей черезъ 1 кв. сантиметръ внутренней трубки, выражается слѣдующимъ образомъ:

$$dH = \frac{k}{4} \cdot \frac{P^{2-n}}{(2r)^{2-n}} (T_0 - t)\, v^{n-1} (1 + \alpha T_0)(1 + \beta t)\,, \quad . \quad (1)$$

гдѣ r — радіусъ внутренней трубки, P — величина, данная выше, t средняя температура воды внутри трубки, равная $\frac{t_1 + t_2}{2}$, гдѣ t_1 и t_2 температура воды при входѣ и выходѣ изъ внутренней трубки, T_0 температура стѣнки внутренней трубки, v—скорость теченія воды внутри ея, n, α, β и k постоянныя. При опытахъ Стантона употреблялись трубки діаметромъ 1,39; 1,07 и 0,736 сантиметра и 47 и 44,5 см. длины, T_0, т. е. температура внутренней трубки, мѣнялась при нагрѣваніи воды въ ней, т. е. когда внутри температура была ниже, чѣмъ температура наружной воды, отъ 63,35° до 17,10°; а при ея охлажденіи отъ 48° до 30,85°; средняя температура воды внутри трубки была въ предѣлахъ отъ 50,70° до 14,85° въ первомъ случаѣ и отъ 64,08° до 41,43° во второмъ, причемъ разность $(T_0 - t)$ измѣнялась отъ 35,61° (при $t = 27{,}74°$) до 5,60° (при $t = 14{,}85°$) въ первомъ случаѣ и отъ 18,90° (при $t = 50{,}6°$) до 6,27° (при $t = 51{,}17°$) во второмъ; разность между t_1 и t_2 въ первомъ случаѣ, т. е. при переходѣ теплоты изъ трубки въ воду внутри ея, не превосходила 8,92° (при $T_0 = 63{,}35°$, $t_1 = 23{,}28°$ и $t_2 = 32{,}20°$), но и не была ниже 1,57° (при $T_0 = 20{,}55°$, $t_1 = 14{,}05°$ и $t_2 = 15{,}75°$) и лежала между предѣлами 7,78° (при $T_0 = 32{,}62°$; $t_1 = 48{,}18°$ и $t_2 = 40{,}40°$) и 2,25° (при $T_0 = 44{,}90°$; $t_1 = 52{,}30°$ и $t_2 = 50{,}05°$) при обратномъ переходѣ. Въ указанныхъ предѣлахъ k равно 0,0103 (между 0,0108 и 0,0099) при переходѣ теплоты отъ мѣди къ водѣ и 0,00755 при обратномъ переходѣ (отъ 0,00726 до 0,00765); и въ томъ и другомъ случаѣ $n = 1{,}84$ (отъ 1,825 до 1,860), $\alpha = 0{,}004$; $\beta = 0{,}01$.

Однако, не смотря на всю тщательность и обдуманность опытовъ Стантона, и противъ нихъ можно сдѣлать серьезныя возраже-

нія. Во первыхъ, разность между температурою воды, входящей во внутреннюю трубку и выходящей изъ нея, довольно значительна: достигаетъ иногда, какъ упомянуто выше, до 8,92° и не ниже 1,57°; поэтому и значеніе k, найденное для нѣкотораго t, есть только среднее значеніе для извѣстнаго промежутка температуры. Во вторыхъ, и это самое важное, T_0 не представляетъ собою истинной температуры внутренней поверхности трубки, т. е. той поверхности черезъ которую происходитъ переходъ теплоты изъ стѣнокъ трубки въ воду, или обратно. Въ самомъ дѣлѣ, температура воды по обѣ стороны стѣнки внутренней трубки неодинакова, и разность $(T_0—t)$ какъ приведено выше, заключается между 35,6° и 5,6°, а такъ какъ теплота проходитъ черезъ эту стѣнку, то, очевидно, температура внутренней и наружной поверхности трубки неодинакова. T^0 есть средняя температура стѣнокъ трубки, и намъ совершенна неизвѣстна температура поверхности, отдающей или получающей теплоту.

Къ этому можно прибавить еще замѣчаніе, третье, что, благодаря неодинаковости температуръ внутренней и наружной поверхности внутренней трубки, эта послѣдняя должна деформироваться, и потому, хотя указатель рычага и показываетъ на ту же температуру, что была и раньше, но эта температура можетъ и не быть среднею температурою стѣнокъ трубки.

Въ 1882 году проф. Ѳ. Ѳ. Петрушевскимъ было предложено мнѣ заняться вопросомъ объ охлажденіи термометровъ въ жидкостяхъ, и тогда же были произведены мною нѣкоторые опыты въ этомъ направленіи. Послѣ значительнаго перерыва эти опыты были продолжены въ 1893 году, и важнѣйшіе выводы изъ нихъ были доложены въ засѣданіи Отдѣленія физики Русскаго Физико-Химическаго общества 13 апрѣли 1893 г. [1]).

Не останавливаясь долго на этихъ опытахъ, въ виду сказаннаго выше по поводу опытовъ Даландера [2]), упомяну только важнѣйшіе выводы изъ нихъ, а именно, первое, что даже при такихъ ничтожныхъ разностяхъ температуръ термометра и жидкости, какъ отъ 1° до 5°, законъ Ньютона неприложимъ и, во вторыхъ, что скорость охлажденія термометра въ разныхъ жидкостяхъ растетъ весьма различно при увеличеніи разности температуръ термометра и жидкости. Такъ, напр., скорость охлажденія термометра въ насыщенномъ растворѣ сахара при разности температуръ термометра и раствора 2,6° въ

---

[1]) Журналъ Рус. Физико-Химическаго Общ. Т. 25, 1893 г., стр. 201.

[2]) См. выше стр. 437.

69,5 раза меньше, чѣмъ въ чистой водѣ при той же разности температуръ; при разности въ 2,0° въ 76,6; при 1,6° въ 79,2; при 1,3° въ 106,6 разъ. Подобнымъ же образомъ, скорость охлажденія въ оливковомъ маслѣ меньше скорости охлажденія въ водѣ

напр., при	разности	4,2°	въ	13,9	разъ
»	»	3,7°	въ	20,3	»
»	»	3,2°	въ	56,5	»
»	»	3,0°	въ	116,7	»
»	»	2,9°	въ	244,1	»

Послѣ появленія новѣйшихъ работъ Кардани и другихъ надъ лучеиспусканіемъ проволокъ (см. выше), я попытался примѣнить методъ, употребленный въ нѣкоторыхъ изъ этихъ работъ, къ изслѣдованію перехода теплоты изъ металла въ жидкость, и на первый разъ я ограничился изслѣдованіемъ перехода теплоты изъ серебряныхъ проволокъ въ воду [1]). При этомъ, однако, встрѣтился цѣлый рядъ затрудненій, такъ что опыты заняли время отъ 1893 г. по 1899 годъ, но въ нихъ, на сколько мнѣ кажется, устранены тѣ возраженія, о которыхъ была рѣчь выше, и другія, о которыхъ будемъ говорить ниже. Но прежде, чѣмъ перейти къ ихъ описанію не могу не коснуться здѣсь одного существеннаго для насъ вопроса, который является невольно при всѣхъ подобнаго рода изслѣдованіяхъ, а именно, существуетъ-ли или нѣтъ разность температуръ на границѣ двухъ разнородныхъ тѣлъ, когда происходитъ переходъ теплоты отъ одного изъ нихъ въ другое, иными словами, есть ли температура непрерывная функція координатъ, или она претерпѣваетъ разрывъ на границѣ двухъ тѣлъ или срединъ. На основаніи извѣстныхъ уравненій:

$$k_1 \frac{du_1}{dn_1} = k_2 \frac{du_2}{dn_2} = h\,(u_1 - u_2) \text{ [2]},$$

гдѣ k_1 внутренняя теплопроводность первой среды, u_1 и n_1 температура и направленіе внѣшней нормали на ея границѣ, k_2, u_2 и n_2 тоже для второй среды, а h—внѣшняя теплопроводность между ними, мы заключаемъ, что при конечномъ h и разность $u_1 - u_2$ тоже должна быть конечною; если же мы примемъ, что $u_1 - u_2$ равно нулю, то должны допустить, что h безконечно велико. Поэтому, начиная съ Ньютона и Пуассона, всегда явно или неявно прини-

---

[1]) См. Журн. Р. Ф. Х. Общ. Т. 25, 1893, стр. 201.

[2]) S. D. Poisson. Théorie mathématique de la chaleur. 1835, p. 127.

*

мается, что на границѣ двухъ разнородныхъ тѣлъ существуетъ нѣкоторая разность температуръ.

Депре нашелъ эту разность на границѣ между водою и нитроглицериномъ, измѣряя температуру на различномъ отъ нея разстояніи при помощи горизонтальныхъ термометровъ; величина ея достигала отъ 2° до 3° [1]). Подобнымъ же образомъ онъ опредѣлилъ эту разность въ 1,47° на границѣ между мѣдью и оловомъ [2]). Однако Видеманнъ на основаніи своихъ опытовъ [3]) пришелъ къ тому выводу, что температурная разность между металлами появляется только тогда, когда они недостаточно плотно прижаты другъ къ другу; когда же полированные концы стержней разнородныхъ металловъ прижаты другъ къ другу надлежащимъ образомъ, эта разность не существуетъ. Въ первоначальныхъ опытахъ стержни изъ разнородныхъ металловъ были спаяны при помощи тонкаго слоя олова и помѣщены въ аппаратъ, служившій для извѣстныхъ опытовъ Видеманна и Франца надъ теплопроводностью металловъ [4]), и тамъ при помощи термоэлемента измѣрялась температура стержней черезъ каждые 2 дюйма, послѣ того какъ одинъ конецъ стержня нагрѣвался при помощи водяного пара, а другой находился въ ящикѣ съ холодною водою. На основаніи полученныхъ данныхъ Видеманнъ нашелъ слѣдующія температуры на границѣ разнородныхъ металловъ въ произвольной шкалѣ:

Ag—Fe . .	100—111,5	*Cu—Cu* . .	100—100
Cu—нейзильб.	100—115	Латунь—*Cu*	—100—99.
Cu—Fe . .	100—107,5		

Видеманнъ объясняетъ эти разности разностью показаній термоэлемента, вслѣдствіе прикосновенія къ металламъ, имѣющимъ различную теплопроводность. Для устраненія послѣдняго вліянія были приготовлены цилиндрическіе стержни въ 13,2 мм. толщины и длиною въ 157 мм., 666 и 265 мм., которые попарно прижимались другъ къ другу отполированными концами. Въ стержняхъ на 2,1 мм. отъ плоскости соприкосновенія и далѣе отсюда черезъ 21,4 мм. были

---

[1]) Despretz. Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten. Pogg. Ann 142, 1871, p. 626—628.

[2]) Wiedemann. Ueber die Fortpflanzung der Wärme in der Metallen. Pogg. Annal. 95, 1855, p. 337—347.

[3]) Ibid.

[4]) Wiedemann und Franz. Pogg. Ann. 89, p. 497.

продѣланы углубленія 0,9 мм. ширины и 8 мм. глубины, наполненныя масломъ. Одинъ конецъ стержня согрѣвался паромъ, и температура измѣрялась при помощи термоэлемента изъ проволокъ изъ желѣза и нейзильбера, 0,3 мм. толщиною, который погружали въ углубленія съ масломъ. Были найдены слѣдующія температуры на границѣ въ разныхъ металлахъ и ихъ разности выраженныя въ отклоненіяхъ гальванометра:

	у	у₁	у—у₁
Cu—Bi	252	252	0
Zn—Bi	226	226	0
Cu—Fe I. . . .	217,7	217,5	0,2
Cu—Fe II. . . .	225,5	225,0	0,5
Sn—Fe I. . . .	105	104,5	0,5
Sn—Fe II. . . .	108	107,1	0,9
Fe—Fe	105,5	105,1	0,4
Fe—Cu	79,2	79,2	0

На этомъ основаніи Видеманнъ отрицаетъ существованіе разности температуръ при переходѣ теплоты изъ одного металла въ другой. Правильнѣе, однако, сказать, что эта разность невелика— не превосходитъ 1°/₀ измѣряемой величины температуры.

Къ тому же выводу, по крайней мѣрѣ по отношенію мѣди и олова, пришелъ и Онгстремъ [1]).

Если же прикосновеніе неполное или между металлами находится слой посторонняго вещества, то разность можетъ сдѣлаться значительной. Такъ Видеманнъ нашелъ:

	у	у₁	у—у₁
Zn—Fe (нехорошо пришлифована). . .	123,5	122,2	1,3
Fe—Cu (тоже)	68,4	66,1	2,3
Cu—Fe (тонкая бумага между ними) . .	238,5	192,5	46
Zn—Bi (тоже)	219	211	8

Но если разность температуры при переходѣ тепла изъ одного металла въ другой невелика, то при переходѣ теплоты изъ металла въ тѣло неметаллическое, въ особенности жидкое или газообразное, или между послѣдними, эта разность можетъ быть и зна-

---

[1]) A. I. Ångström. Recherches sur la conductibilité des corps pour la chaleur. Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsalensis, Ser. III. Vol. III, p. 51—72, 1861.

чительною, какъ это и показали опыты Депре, приведенные выше, относительно воды и глицерина, къ которымъ уже не могутъ быть приложены возраженія Видеманна, такъ какъ прикосновеніе между жидкостями и между ними и термометрами не могутъ не быть полными.

Съ точки зрѣнія кинетической существованіе этой разности вполнѣ понятно. Въ жидкостяхъ и газахъ частицы перемѣщаются болѣе или менѣе свободно, и потому въ слоѣ, непосредственно прилегающемъ къ нагрѣтому твердому тѣлу, есть частицы, идущія съ одной стороны отъ этого тѣла и принявшія вслѣдствіе удара температуру его поверхности, а съ другой идущія изъ болѣе или менѣе удаленныхъ слоевъ жидкости и газа; первыя обладаютъ большею живою силою или имѣютъ высшую температуру, чѣмъ вторыя; поэтому средняя температура слоя жидкости или газа, непосредственно прилегающаго къ твердому тѣлу, не можетъ равняться средней температурѣ поверхности металла, а болѣе или менѣе отличается отъ нея, что зависитъ отъ средней длины пути частицъ. Для взаимно соприкасающихся металловъ и вообще твердыхъ тѣлъ эта разность, понятно, не можетъ быть велика, такъ какъ ихъ частицы описываютъ замкнутые пути, и потому среднія живыя силы ихъ могутъ мало отличаться другъ отъ друга.

Существованіе разности температуръ на границѣ твердыхъ тѣлъ и газовъ доказываетъ при помощи теоретическихъ и опытныхъ изслѣдованій Смолуховскій [1]). Согласно этимъ изслѣдованіямъ разность пропорціональна длинѣ пути частицъ.

Наши опыты, составляющіе содержаніе настоящаго изслѣдованія, показали, что подобная разность температуръ можетъ существовать и на границѣ между серебромъ и водою и можетъ быть доведена даже до 25° [2]).

Распространеніе теплоты изъ одного проводника въ другой происходитъ неодинаково, и распредѣленіе температуръ различно, смотря по тому, переходитъ ли теплота отъ дурного проводника къ хорошему или обратно, чѣмъ и объясняется явленіе, замѣченное Провостэ и Дезеномъ [3]).

---

[1]) M. Smoluchowski Ritter von Smolan. Ueber Wärmeleitung in verdünnten Gasen. Wied. Ann. 64, 1898, p. 101—130. Ueber den Temperatursprung bei Wärmeleitung in Gasen. Wien. Sitzb. 107, 1898, p. 304—329, 108, 1899, p. 5 и 393—412.

[2]) См. главу XVII.

[3]) См. выше, стр. 437.

Онгстремъ еще въ 1842 г. на основаніи своихъ опытовъ нашелъ, что отношеніе температуръ, опредѣленныхъ въ двухъ точкахъ равноудаленныхъ отъ поверхности соприкосновенія двухъ стержней, больше, если теплота распространяется отъ дурного проводника къ хорошему, чѣмъ обратно [1]). Дюма, занимаясь тѣмъ же вопросомъ, пришелъ къ выводу, что это отношеніе при переходѣ тепла отъ дурного проводника къ хорошему больше, такое же или меньше, чѣмъ при обратномъ переходѣ, смотря по тому, будетъ ли длина лучшаго проводника больше, равна или меньше, чѣмъ эквивалентная ему длина худшаго проводника. Эквивалентныя длины опредѣляются равенствомъ $\xi = \xi_1 = \frac{\rho\omega}{\varepsilon} = \frac{\rho_1\omega_1}{\varepsilon_1}$, гдѣ ω—площадь поперечнаго сѣченія стержня, ε—его периметръ, а ρ—отношеніе лучеиспусканія основанія стержня къ лучеиспусканію по боковой поверхности [2]).

ГЛАВА I.

Общій планъ работы.

Для измѣренія количества теплоты, отдаваемой металломъ водѣ, и для опредѣленія зависимости ея отъ температуры металла и воды и другихъ условій былъ употребленъ методъ, не отличающійся по существу, какъ упомянуто выше, отъ метода, употребленнаго Ривьеромъ, Шлейермахеромъ, Боттомлеемъ, Кардани [3]),

---

[1]) A. I. Ångström. Einige Beobachtungen in Betreff der Wärme und deren Theorie. Pogg. Ann. 88, 1853, p. 165—171.

[2]) W. Dumas. Ueber die Bestimanung der Wärmeleitungsfähigkeit dünner Metallstäbe. Pogg. Ann. 129, 1866, p. 272—292, 393—412.

[3]) Ch. Rivière. Essais sur le pauvoir refroidissant des gaz. Journ. de phys. [2], T. III, 1884, p. 473—481.

A. Schleiermacher. Ueber die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur. Wied. Ann. 26, 1885, p. 287—308 и Ueber die Wärmeleitung der Gase. Wied Ann. 34, 1888, p. 623—646.

J. T. Bottomley. On thermal radiation in absolute measure. Phil. Trans. of R. Soc. Lon. 178, 1887, p. 429—450.

P. Cardani. Sulla misura delle temperatura dei fili percorsi da correnti elettriche et sui coefficienti di conduttivita esterna. Il Nuov. Cim. (3) 27, 1890, p. 245—253, 28, 1890, p. 10—25 и 30, 1891, p. 33—60.

Айртономъ и Кильгоуромъ [1]), Асколи [2]) и С. Я. Терешинымъ [3]) для измѣренія лучеиспусканія или внѣшней теплопроводности металлическихъ проволокъ въ воздухѣ. При всѣхъ этихъ изслѣдованіяхъ черезъ проволоки пропускался постоянный гальваническій токъ; измѣрялась сила этого тока и либо разность потенціаловъ на концахъ изслѣдуемой проволоки (опыты Ривьера и Айртона и Кильгоура), либо ея сопротивленіе (опыты остальныхъ вышеупомянутыхъ ученыхъ); причемъ это послѣднее опредѣлялось или непосредственно (опыты Боттомлея и Шлейермахера) или по температурѣ проволоки, опредѣляемой либо по звуку, издаваемому ею (опыты Кардани), либо по ея удлиненію (опыты Асколи и Терешина). Имѣя эти данныя, по закону Джоуля и Ленца не трудно опредѣлить полное количество теплоты, теряемое проволокою въ опредѣленное время.

Этотъ же методъ былъ примѣненъ нами и къ опредѣленію передачи теплоты въ воду серебряными проволоками, нагрѣваемыми гальваническимъ токомъ постоянной силы. Тонкія проволоки помѣщались въ стеклянныя трубки, черезъ которыя пропускался постоянный токъ дистиллированной воды такой скорости, чтобы она превосходила критическую скорость Осборна Рейнольдса [4]). Можно было принять поэтому, что температура воды, окружающей проволоку, равнялась средней ариѳметической изъ температуры входящей въ трубку воды и выходящей изъ нея, мало отличавшихся другъ отъ друга.

Сила гальваническаго тока опредѣлялась при помощи зеркальнаго шунтированнаго гальванометра; кромѣ того, измѣрялась разность потенціаловъ на концахъ изслѣдуемой проволоки по сравненію съ электродвижущей силой нормальнаго элемента Кларка. Отсюда, пользуясь законами Джоуля и Ома, не трудно найти, когда достигнуто стаціонарное состояніе, какъ количество теплоты, развивающейся въ проволокѣ, а слѣдовательно и теряемой ею, такъ и сопротивленіе ея. Опредѣливъ предварительно зависимость сопро-

---

[1]) W. E. Ayrton and H. Kilgour. The thermal emissivity of thin wires in air. Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London. 183, 1893 p. 371—405.

[2]) M. Ascoli. Sulla determinatione della temperatura e dei coefficienti di conduttivita termica interna ed esterna di un conduttore. Nuov. Cim (4) VII, 1898, p. 249—263.

[3]) С. Терешинъ. Къ вопросу о зависимости лучеиспусканія отъ температуры. Дисс. Спб. 1898.

[4]) См. выше, стр. 440.

тивленія проволоки отъ температуры, можно было по сопротивленію находить ея температуру, и эту температуру, въ виду тонкости проволокъ (діаметръ не больше 0,415 мм.), можно было принять равною температурѣ ея поверхности; такимъ образомъ въ нашихъ опытахъ устранялось главное возраженіе, которое было сдѣлано выше [1]) противъ опытовъ Даландера, Сера и Стантона, а именно незнаніе температуры поверхности охлаждающагося тѣла. Пропуская токи разной силы, можно было получать и разное нагрѣваніе проволоки и, такимъ образомъ, найти зависимость потери теплоты отъ разности между температурою проволоки и воды, и отъ температуры послѣдней. Беря проволоки разныхъ діаметровъ и пропуская токи воды разной скорости, можно было найти зависимость потери тепла отъ діаметра и отъ скорости теченія.

При осуществленіи этихъ опытовъ встрѣтился цѣлый рядъ затрудненій, изъ которыхъ главное ничтожное нагрѣваніе проволокъ въ водѣ даже при весьма сильныхъ токахъ. Въ то время, какъ, наприм., въ спирту и скипидарѣ проволоку можно довести до каленія, въ водѣ достигнуть этого не удается; какъ только разность потенціаловъ на концахъ проволоки будетъ доведена примѣрно до 1,5 вольтъ, появляются пузырьки газовъ и проволока немедленно перегораетъ въ томъ либо другомъ мѣстѣ. Такимъ образомъ черезъ проволоку нельзя было пропускать тока болѣе сильнаго, чѣмъ дающаго указанную выше разность потенціаловъ. Такъ какъ количество тепла, развиваемаго токомъ въ проволокѣ при постоянной максимальной разности потенціаловъ на концахъ ея обратно пропорціонально сопротивленію ея $\left(q = a\rho i^2 = \frac{ae^2}{\rho}\right)$, то, очевидно, что наибольшее нагрѣваніе можетъ быть достигнуто въ проволокахъ, имѣющихъ возможно малое сопротивленіе. И дѣйствительно, пока при предварительныхъ опытахъ употреблялись платиновыя проволоки, не удалось достигнуть замѣтнаго нагрѣванія, и только когда были взяты проволоки изъ серебра, удѣльное сопротивленіе котораго около десяти разъ меньше удѣльнаго сопротивленія платины, [2]), такое нагрѣваніе удалось получить; но и оно не было особенно значительно: такъ для проволоки, обозначенной № 5, 0,415 мм. толщиною, наибольшая измѣренная величина его была около 25°Ц. [3]) при 32 амперахъ. Такъ какъ

---

[1]) См. выше стр. 437 и 442.

[2]) H. Landolt und R. Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 2-e Aufl. 1894, p. 469.

[3]) См. ниже, глава XVII.

нагрѣваніе опредѣлялось по увеличенію сопротивленія, а температурный коэффиціентъ послѣдняго для серебра, изъ котораго были вытянуты проволоки былъ около 0,0035 для проволокъ №№ 5 и 6 и 0,0027 для проволокъ №№ 1—4, то отсюда слѣдуетъ, что, напр., для измѣренія температуры съ точностью до 0,1°, нужно мѣрить сопротивленіе проволокъ съ точностью до 0,00025 или 0,025% измѣряемой величины. Если мы назовемъ внѣшней теплопроводностью количество теплоты, проходящей въ единицу времени черезъ единицу поверхности тѣла при разности температуръ тѣла и окружающей среды равной одному градусу, то очевидно, что съ чѣмъ большей точностью мы будемъ мѣрить сопротивленіе нашихъ проволокъ, а слѣдовательно и указанную разность температуръ, тѣмъ дальше мы можемъ расширить наше изслѣдованіе зависимости внѣшней теплопроводности отъ разности температуръ проволоки и воды въ сторону малыхъ величинъ послѣдней разности. Поэтому главное усиліе было направлено къ тому, чтобы достигнуть возможно большей точности въ измѣреніи сопротивленій проволокъ и возможно большаго постоянства температуры какъ проволокъ, такъ и воды. Послѣдняя цѣль достигалась тѣмъ, что вода вытекала изъ достаточно большого резервуара (2-хъ ведерная бутыль), благодаря чему ея температура могла измѣняться только весьма медленно; возможное постоянство температуры проволокъ достигалось какъ постоянствомъ температуры воды, такъ и возможно постоянной силой электрическаго тока. Что же касается точности опредѣленія сопротивленія проволокъ, то она, конечно, зависѣла отъ точности измѣренія силы тока и разности потенціаловъ на концахъ проволокъ. Точность же измѣренія этихъ величинъ находится въ полной зависимости отъ точности употребленныхъ при ихъ измѣреніи инструментовъ: термометровъ, реостатовъ, гальванометра, и т. д. Въ виду этого, прежде чѣмъ приступить къ измѣреніямъ, необходимо было возможно тщательно изслѣдовать эти приборы и опредѣлить поправки для ихъ показаній; поэтому настоящая работа распадается на три части: въ первой изложено изслѣдованіе приборовъ, во второй изложенъ самый ходъ опытовъ и ихъ вычисленіе и разсмотрѣны «обстоятельства, могущія вліять на результаты опытовъ, а въ третьей измѣренія и ихъ результаты.

ГЛАВА II.

Провѣрка термометровъ.

Термометры, числомъ 10, были сравнены для промежутка отъ 7,5° до 42° черезъ каждые 0,5° — 1° съ нормальнымъ термометромъ Бодена (Baudin), раздѣленнымъ на 0,1°; этотъ термометръ былъ ранѣе сравненъ Г. А. Любославскимъ съ нормальнымъ термометромъ работы Тонелло (Tonellot), провѣреннымъ въ международномъ бюро мѣръ и вѣсовъ въ Женевѣ и принадлежащимъ Физическому институту Спб. университета. Показанія этого термометра приведены къ показаніямъ водороднаго термометра; такимъ образомъ показанія всѣхъ термометровъ, употреблявшихся въ моей работѣ, могли быть приведены къ показаніямъ этого послѣдняго. Для сравненія термометровъ, всѣхъ одновременно, служилъ большой деревянный чанъ, высотою около 0,5 метра и такого же діаметра, вмѣщающій въ себѣ, слѣдовательно, болѣе 100 литровъ воды. Благодаря такой большой массѣ воды температура ея остается постоянной до 0,01° въ теченіе времени нужнаго для отсчета всѣхъ термометровъ до 10 и болѣе штукъ. Термометры вставлялись при помощи пробокъ въ отверстія деревянной крышки чана, а вода въ немъ приводилась въ движеніе при помощи двухъ колесъ, употребляемыхъ для вентиляторовъ, насаженныхъ на общую вертикальную ось, вращаемую при помощи двухъ рукоятокъ и зубчатыхъ колесъ. Діаметръ нижняго вентиляціоннаго колеса около 0,48 метра, а верхняго 0,23, и вращеніемъ ихъ скорость теченія воды у периферіи можетъ быть доведена до 1,5 метровъ въ секунду; при этомъ вода, благодаря наклонному положенію крыльевъ колесъ, выталкивается изъ нихъ подъ нѣкоторымъ угломъ какъ къ горизонтальной плоскости, такъ и вертикальной оси вращенія; этимъ достигается полное перемѣшиваніе воды въ чанѣ. Нагрѣваніе воды производилось при помощи термосифона, состоящаго изъ большого закрытаго мѣднаго котла, нагрѣваемаго большой спиральной газовой горѣлкой; котелъ этотъ соединенъ съ чаномъ двумя широкими резиновыми трубками: верхняя часть съ верхней частью чана и нижняя съ нижней; при нагрѣваніи котла происходитъ токъ воды: холодная вода изъ чана идетъ въ котелъ, а нагрѣтая изъ котла въ чанъ. Трубки снабжены кранами для регулированія тока, а котелъ предохранительной трубкой съ резервуаромъ наверху.

Большинство изъ вышеупомянутыхъ термометровъ, а именно 6, были раздѣлены на цѣлые градусы Цельсія, за исключеніемъ четырехъ: одного, служившаго для измѣренія температуры шунта изъ серебряной проволоки и другого, вставленнаго внутрь одного нормальнаго элемента Кларка и служившаго для опредѣленія температурнаго коэффиціента этого послѣдняго; оба эти термометра были раздѣлены на 0,1°. Въ трубки съ изслѣдуемыми проволоками были вставлены термометры Бодена (Baudin), раздѣленные на $^1/_5$°, съ весьма малыми резервуарами для того, чтобы они возможно быстрѣе принимали температуру окружающей быстро текущей воды. Впослѣдствіи одинъ изъ этихъ термометровъ, вслѣдствіе поломки, былъ замѣненъ другимъ, тоже раздѣленнымъ на $^1/_5$°. Остальные 6 термометровъ служили для опредѣленія температуры реостатовъ. Въ этомъ случаѣ требовалась точность не большая 0,2° и взятые термометры удовлетворяли этому требованію.

Отсчеты при сравненіи термометровъ производились какъ при нагрѣваніи воды въ чанѣ, такъ и при ея охлажденіи; разница между отсчетами въ обоихъ случаяхъ была не больше 0,1° — 0,2° для термометровъ, раздѣленныхъ на градусы, и не достигала 0,1 для термометровъ раздѣленныхъ на $^1/_5$ и $^1/_{10}$°; для окончательной поправки бралось ариѳметическое среднее изъ чиселъ, полученныхъ при возвышеніи температуры воды и ея паденіи.

ГЛАВА III.

Калибровка проволоки мостика Уитстона.

Употреблявшійся при моихъ работахъ мостикъ Уитстона представляетъ собою видоизмѣненный В. В. Лермантовымъ мостикъ образца Кирхгофа. На деревянной доскѣ между двумя толстыми мѣдными полосами натянута проволока изъ манганина, толщиною въ 1 миллиметръ и длиною около 1 метра; параллельно этой проволокѣ скользитъ небольшая трехгранная призма съ однимъ ребромъ срѣзаннымъ въ площадку шириною въ 0,6 миллиметра, которая можетъ быть прижата къ проволокѣ давленіемъ на пуговку. Положеніе контакта опредѣляется на шкалѣ, раздѣленной на миллиметры съ ноніусомъ, дающимъ 0,1 мм. Сравниваемыя сопротивленія вводятся при помощи ямокъ со ртутью, сдѣланныхъ въ доскѣ; опускавшіеся въ ртутныя ванны концы проволокъ всѣ предварительно

амальгамировались—предосторожность, соблюдавшаяся мною при всѣхъ опытахъ.

Калибровка проволоки мостика была произведена по способу Кэри Фостера (Carey Foster) [1]) Рис. 1 представляетъ схему расположенія приборовъ.

AB—калибруемая проволока мостика, *KL*—проволока, навернутая на цилиндръ изъ рогового каучука съ прижатымъ къ ней подвижнымъ колесикомъ (агометръ), подвижные контакты обоихъ проволокъ *C* и *N* соединены черезъ коммутаторъ *P* съ зеркальнымъ гальванометромъ *G* В. В. Лермантова [2]), съ катушками

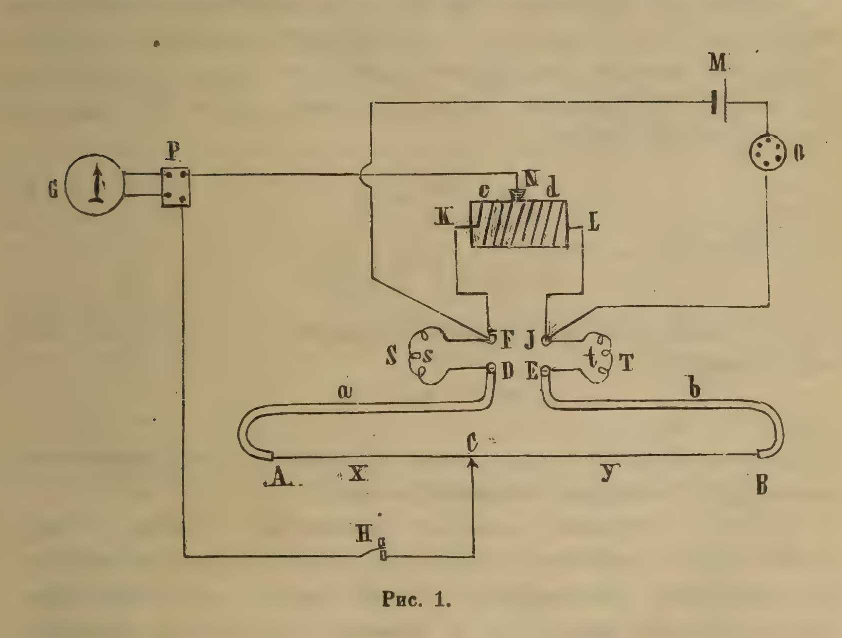


Рис. 1.

небольшого сопротивленія—около 2 омовъ. Токъ отъ элемента *M* вводится помощью коммутатора *Q* въ ямки со ртутью *F* и *J*; *AD* и *BE*—соединительныя вѣтви мостика изъ сплошныхъ толстыхъ мѣдныхъ пластинъ; *S* и *T* проволоки изъ манганина, помѣщенныя въ мѣдные цилиндрическіе сосуды, наполненные вазелиновымъ масломъ и снабженные термометрами и особенными мѣшалками для

---

[1]) Andrew Gray. The theory and practice of absolute Measurements in Electricity and Magnetism. London, 1888. Vol I, p. 343; E. Mascart et J. Joubert. Leçons sur l'électricité et le magnétisme 1886. T. II, p. 413.

[2]) См. гл. VI.

перемѣшиванія масла; проволоки эти вводились въ цѣпь при помощи толстыхъ мѣдныхъ проволокъ (7 мм. въ діаметрѣ) съ амальгамированными концами, опускавшимися въ ямки со ртутью: D, F, E и J.

Пусть сопротивленія AC равно x, CB—y, AD—a, BE—b, FKN—c, JLN—d, DSF—s, ETJ—t; тогда при отсутствіи тока въ діагонали CGN.

$$\frac{x+a+s}{y+b+t}=\frac{c}{d} \quad \text{. . . . . (1)}$$

Оставляя неподвижнымъ контактъ N, перемѣняемъ мѣстами сопротивленія S и T; послѣ этого перемѣщаемъ контактъ C до тѣхъ поръ, пока опять въ гальванометрѣ не будетъ тока, тогда, если x' и y' будутъ сопротивленія частей проволоки AC и BC при новомъ положеніи контакта C:

$$\frac{x'+a+t}{y'+b+s}=\frac{c}{d} \quad \text{. . . . . (2)}$$

Помня, что

$$x+y=x'+y'=l,$$

гдѣ l — длина всей калибруемой проволоки, легко находимъ изъ этихъ уравненій:

$$x'-x=s-t \quad \text{. . . . . (3)}$$

Такимъ образомъ, сопротивленіе промежутка $x'-x$ равно точно постоянной разницѣ сопротивленій между s и t.

На этомъ основаніи, пользуясь описаннымъ пріемомъ, весьма удобно можно примѣнить способъ Гей-Люссака, предложенный имъ для калибровки термометровъ [1]). Опытъ ведется слѣдующимъ образомъ: помѣстивъ между D и F большее сопротивленіе, положимъ s, и установивъ контактъ C возможно ближе къ концу A проволоки AB, передвигаемъ контактъ N до тѣхъ поръ, пока не достигнемъ того, что гальванометръ при замыканіи мостика CGN, не даетъ отклоненія; тогда, перемѣнивъ мѣстами сопротивленія S и T и не трогая контакта N, передвигаемъ контактъ C до тѣхъ поръ, пока опять гальванометръ при замыканіи цѣпи CGN не дастъ никакого отклоненія; сопротивленіе участка проволоки между двумя положеніями контакта C равно по предыдущему разности сопротивленій

---

[1]) Ѳ. Петрушевскій. Курсъ наблюдательной физики. 1884. Т. I, стр. 58. О. Д. Хвольсонъ. Курсъ физики. Т. III, 1899 г., стр. 33—36.

s и t. Оставляя затѣмъ на мѣстѣ контактъ C и переставивъ сопротивленія S и T, передвигаемъ N до исчезновенія тока въ вѣтви CGN, потомъ дѣлаемъ тоже съ C и т. д., пока не достигнемъ конца B проволоки AB, и вся проволока не раздѣлится на части равнаго сопротивленія. При опредѣленіи положенія контактовъ C и N было обращено вниманіе на то обстоятельство, что при замыканіи цѣпи CGN даже въ томъ случаѣ, когда батарея M не замкнута, обыкновенно гальванометръ съ катушками малаго сопротивленія даетъ небольшое отклоненіе, достигающее въ нѣкоторыхъ случаяхъ до 5 мм., которое вызывается мѣстными электровозбудительными силами термоэлектрическаго происхожденія. На этомъ основаніи контакты C и N устанавливались не въ томъ положеніи, когда гальванометръ не давалъ отклоненія, а тогда, когда это отклоненіе равнялось тому, которое происходило при замыканіи цѣпи CGN при разомкнутой батареѣ M. Достигнувъ этого равенства при одномъ положеніи коммутатора P, всегда наблюдалось, что оно сохраняется и при другомъ положеніи. Для исключенія вліянія термоэлектрическаго тока, происходящаго отъ нагрѣванія токомъ отъ элемента M, наблюденія дѣлались при двухъ положеніяхъ коммутатора Q. Обыкновенно не замѣчалось никакой разницы или она была на предѣлѣ точности; въ противномъ случаѣ бралось среднее положеніе контакта C.

Опредѣленіе поправокъ для точекъ остановокъ контакта C производится слѣдующимъ образомъ: пусть $x_1, x_2, x_3 \ldots . x_n$ положенія контакта C, соотвѣтственныя поправки: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \ldots \varphi_n$, тогда очевидно:

$$(x_2+\varphi_2)-(x_1+\varphi_1)=r$$
$$(x_3+\varphi_3)-(x_2+\varphi_2)=r$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$(x_n+\varphi_n)=(x_{n-1}+\varphi_{n-1})=r,$$

гдѣ $r=s-t$.

Принявъ, предварительно, что поправка φ_1 въ точкѣ A равна нулю, мы при помощи уравненій (4) опредѣлимъ поправки для всѣхъ остальныхъ точекъ: $\varphi_2, \varphi_3 \ldots . \varphi_n$.

Если окажется нужнымъ, то можно повторить операцію на протяженіи всей проволоки или части ея, взявъ другое сопротивленіе r и, такимъ образомъ, получить поправки для цѣлаго ряда точекъ проволоки; интерполируя можно найти поправки для желаемыхъ точекъ.

Привожу примѣръ:

Таблица I.

1. Отсчетъ по шкалѣ въ мм.	2. Разность отсчетовъ.	3.	4. Исправленные отсчеты.	5. Разность.	6. Поправки въ мм.	7. Δ.
1,60		+ 0,00	1,84		+ 0,24	
	37,80			43,40		+ 5,60
39,40		+ 5,61	45,24		+ 5,84	
	44,50			43,40		— 1,10
83,90		+ 4,52	88,64		+ 4,74	
	44,00			43,40		— 0,60
127,90		+ 3,93	132,04		+ 4,14	
	44,00			43,39		— 0,61
171,90		+ 3,33	175,43		+ 3,53	
	44,10			43,40		— 0,70
216,00		+ 2,64	218,83		+ 2,83	
	44,56			43,40		— 1,16
260,56		+ 1,49	262,23		+ 1,67	
	44,30			43,40		— 0,90
304,86		+ 0,60	305,63		+ 0,77	
	43,42			43,40		— 0,02
348,28		+ 0,59	349,03		+ 0,75	
	43,90			43,40		— 0,50
392,18		+ 0,10	392,43		+ 0,25	
	43,82			43,40		— 0,42
436,00		— 0,31	435,83		— 0,17	
	43,89			43,39		— 0,50
479,89		— 0,80	479,22		— 0,67	
	43,43			43,39		— 0,04
523,32		— 0,82	522,61		— 0,71	
	43,03			43,40		+ 0,37
566,35		— 0,44	566,01		— 0,34	
	42,15			43,40		+ 1,25
608,50		+ 0,82	609,41		+ 0,91	
	42,60			43,40		+ 0,80
651,10		+ 1,63	652,81		+ 1,71	
	42,20			43,40		+ 1,20
693,30		+ 2,84	696,21		+ 2,91	
	43,15			43,40		+ 0,25
736,45		+ 3,10	739,61		+ 3,16	
	42,65			43,39		+ 0,74
779,10		+ 3,85	783,00		+ 3,90	
	43,20			43,40		+ 0,20
822,30		+ 4,06	826,40		+ 4,10	
	43,58			43,40		— 0,18
865,88		+ 3,89	869,80		+ 3,92	
	44,37			43,40		— 0,97
910,25		+ 2,93	913,20		+ 2,95	
	44,75			43,40		— 1,35
955,00		+ 1,59	956,60		+ 1,60	
	45,00			43,40		— 1,60
1000,00		0,00	1000,00		0	

Въ первомъ столбцѣ даны положенія подвижного контакта C; при чемъ нужно замѣтить, что перемѣщенію контакта на 1 мм. соотвѣтствуетъ первое отклоненіе гальванометра въ 20—25 миллиметровъ, такъ что была полная возможность опредѣлять положеніе контакта съ точностью до 0,01—0,02 мм., что и дѣлалось на глазъ, такъ какъ ноніусъ даетъ непосредственно только 0,1 мм. Послѣдній отсчетъ равенъ 1000, потому что наблюденія начаты съ этого дѣленія. Отклоненіе отъ гальванометрическаго тока не превосходило 1—4 мм.; разность отклоненій гальванометра при перемѣнѣ направленія тока была не больше 0,1—0,2 мм. Во второмъ столбцѣ дана разность положеній контакта, т. е. длины отрѣзковъ проволоки, обладающія одинаковымъ сопротивленіемъ, равнымъ r; въ третьемъ столбцѣ поправки для точекъ шкалы, указанныхъ въ первомъ столбцѣ. Для полученія этихъ поправокъ составляемъ слѣдующія 23 уравненія, въ которыхъ r принимаемъ равнымъ $\frac{1000-1,6}{23} = 43,41$:

$$
\begin{aligned}
&[39,40+\varphi(39,40)]-[1,60+\varphi(1,60]=43,41\\
&[83,90+\varphi(83,90)]-[39,40+\varphi(39,40)]=43,41\\
&[127,90+\varphi(127,90)]-[83,90+\varphi(83,90)]=43,41\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (5)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&[955,00+\varphi(955,00)]-[910,25+\varphi(910,25)]=43,41\\
&[1000,00+\varphi(1000,00)]-[955,00+\varphi(955,00)]=43,41.
\end{aligned}
$$

Допустивъ, что поправка при 1,60 равна нулю и рѣшая послѣдовательно уравненія (5) легко найти поправки и для всѣхъ остальныхъ точекъ. Эти поправки приведены въ 3-мъ столбцѣ помѣщенной выше таблицы.

Допустивъ далѣе, что между 0 и 39,40 мм. поправки мѣняются линейно, найдемъ что поправка при 0 равна —0,24. Такъ какъ поправка начальной точки можетъ быть произвольна (это вліяетъ только на величину сопротивленія a, вѣтви AD, находимую изъ опыта), то и примемъ, что поправка при 0 равна 0, слѣдовательно увеличимъ всѣ поправки въ 3-мъ столбцѣ таблицы I-ой на 0,24; исправивъ по нимъ числа перваго столбца, получимъ, что полная длина проволоки равна 1000,24 мм.; желая же выразить сопротивленія частей проволоки въ доляхъ сопротивленія всей проволоки, принимаемаго за 1000, нужно исправленныя какъ указано выше числа

1-го столбца помножить на $\frac{100000}{100024}$, что доставляетъ числа столбцовъ 4-го и 6-го; 5-ый столбецъ—разность между послѣдовательными числами 4-го, а 7-ой тоже для чиселъ 6-го.

Полученныя такимъ образомъ поправки для точекъ, приведенныхъ въ первомъ столбцѣ, были нанесены на графленую бумагу.

Кривая имѣетъ вполнѣ правильный ходъ; только въ двухъ мѣстахъ, между 200 и 350 миллиметрами и 650—800 мм., замѣчаются двѣ неправильныя выемки. На рис. 2 изображена въ уменьшенномъ масштабѣ вторая изъ нихъ, образованная точкою E. Нанесенныя точки можно соединить или сплошною кривою или кривою пунктирною.

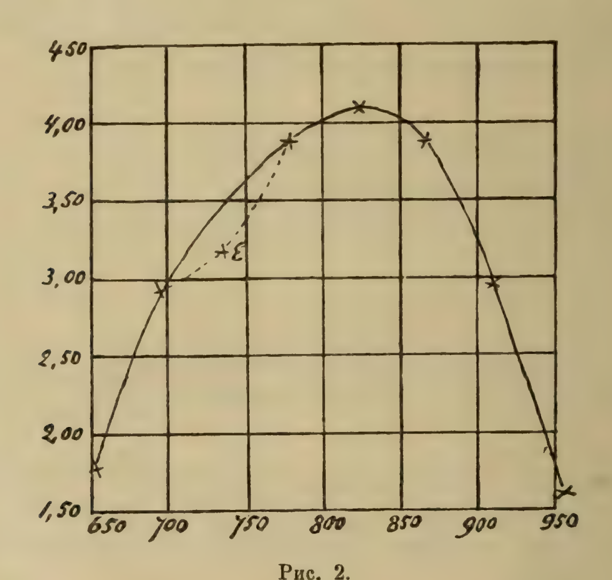


Рис. 2.

Которая изъ этихъ двухъ кривыхъ ближе къ истинѣ, можетъ рѣшить только опытъ, и этотъ опытъ былъ сдѣланъ при сравненіи реостатовъ Сименса и Гальске № 4237 и 4491 по методу Уитстона (см. гл. IV). Пользуясь цифрами не приведенными въ этой главѣ, были опредѣлены отношенія величинъ двухъ сопротивленій при одномъ положеніи ихъ (I) и при ихъ перестановкѣ (положеніе II), причемъ пользовались или поправками, найденными по сплошной кривой или по пунктирной.

Таблица II.

Отношеніе сопротивленій.	По сплошной кривой.		По пунктирной кривой.	
	Положеніе I.	Положеніе II.	Положеніе I.	Положеніе II.
$\frac{[2]}{(1)}$	$\frac{667,85}{334,25}$	$\frac{667,75}{334,35}$	$\frac{668,09}{334,01}$	$\frac{666,92}{335,18}$
$\frac{[10_1]}{(5)}$ . . .	$\frac{668,10}{334,00}$	$\frac{668,02}{334,08}$	$\frac{668,34}{333,76}$	$\frac{667,19}{334,91}$
$\frac{[20]}{(10_1)}$ . . .	$\frac{667,92}{334,18}$	$\frac{667,92}{334,18}$	$\frac{668,16}{333,94}$	$\frac{667,09}{335,01}$
$\frac{[100_1]}{(50)}$ . . .	$\frac{668,58}{333,52}$	$\frac{668,51}{333,59}$	$\frac{668,79}{333,31}$	$\frac{667,71}{334,39}$
$\frac{[200]}{(100_2)}$ . . .	$\frac{668,33}{333,77}$	$\frac{668,38}{333,72}$	$\frac{668,56}{333,54}$	$\frac{667,55}{334,55}$
$\frac{[1000_1]}{(500)}$ . .	$\frac{668,20}{333,90}$	$\frac{668,12}{333,98}$	$\frac{668,44}{333,66}$	$\frac{667,83}{334,27}$
$\frac{[2000]}{(1000_2)}$ . .	$\frac{668,17}{333,93}$	$\frac{668,16}{333,94}$	$\frac{668,41}{333,69}$	$\frac{667,34}{334,76}$
$\frac{[\Sigma\ 5000]}{(5000)}$ . .	$\frac{668,10}{334,00}$	$\frac{668,27}{333,83}$	$\frac{668,34}{333,76}$	$\frac{667,45}{334,65}$
$\frac{[5]}{(2)}$	$\frac{715,70}{286,40}$	$\frac{715,67}{286,43}$	$\frac{715,51}{286,59}$	$\frac{715,63}{286,47}$
$\frac{[50]}{(20)}$	$\frac{715,94}{286,16}$	$\frac{715,97}{286,13}$	$\frac{715,75}{286,35}$	$\frac{715,39}{286,71}$
$\frac{[500]}{(200)}$	$\frac{715,75}{286,35}$	$\frac{715,92}{286,18}$	$\frac{715,56}{286,54}$	$\frac{715,34}{286,76}$
$\frac{[5000]}{(2000)}$	$\frac{715,95}{286,15}$	$\frac{715,94}{286,16}$	$\frac{715,76}{286,34}$	$\frac{715,36}{286,74}$

Отношенія одинаковыхъ сопротивленій въ I и II положеніи должны быть равны. Въ приведенной здѣсь таблицѣ сопротивленія реостата № 4237 заключены въ прямыя [ ] скобки, а реостата № 4491 въ круглыя ( ). Одинъ взглядъ на эту таблицу показываетъ внѣ всякаго сомнѣнія, что нужно отдать предпочтеніе сплошной кривой. Такъ, наприм., отношеніе $\frac{[2]}{(1)}$ по сплошной кривой равно $\frac{667,85}{334,25}$ и $\frac{667,75}{334,35}$, т. е. близки къ равенству, а по пунктирной $\frac{668,09}{334,01}$ и $\frac{666,92}{335,18}$ и т. д. Это показываетъ, что изгибъ кривой въ точкѣ E есть результатъ погрѣшности отсчета, а изгибъ въ другой, упомянутой выше точкѣ, дѣйствительно существуетъ на проволокѣ. Пользуясь, поэтому, сплошной кривой, была составлена слѣд. таблица:

Таблица III [1]).

Дѣленіе шкалы.	Исправленное дѣленіе.	Поправка.	Δ.	Дѣленіе шкалы.	Исправленное дѣленіе.	Поправка.	Δ.
0 мм.	0	0		550	549,47	—0,53	
			+5,52				+1,18
50	55,52	+5,52		600	600,65	+0,65	
			—1,01				+1,05
100	104,51	+4,51		650	651,70	+1,70	
			—0,67				+1,28
150	153,84	+3,84		700	702,98	+2,98	
			—0,74				+0,43
200	203,10	+3,10		750	753,41	+3,41	
			—1,15				+0,63
250	251,95	+1,95		800	804,04	+4,04	
			—1,11				—0,02
300	300,84	+0,84		850	854,02	+4,02	
			—0,10				—0,80
350	350,74	+0,74		900	903,22	+3,22	
			—0,58				—1,50
400	400,26	+0,16		950	951,72	+1,72	
			—0,51				—1,72
450	449,65	—0,35		1000	1000,00	0	
			—0,37				
500	499,28	—0,72					
			+0,19				

Для пользовенія мостикомъ необходимо еще знать сопротивленія соединительныхъ вѣтвей мостика AD и BE, т. е, a и b, въ доляхъ проволоки AB. Для этого я пользовался тремя катушками: двумя приблизительно равнаго сопротивленія 1_1 и 1_2 и третьей двойного 2, сравнивая ихъ между собою, напр., въ такомъ порядкѣ:

[1]) Для среднихъ частей проволоки составляется по кривой болѣе подробная таблица.

Таблица IV [1]).

Катушки.	Положенie контакта мостика.	Катушки.	Гальванометрическiй токъ.	Чувствительность.
1_1	504,3	1_2	+1	1 мм. мостика =32 мм. гальванометра.
1_2	504,6	1_1		
1_1	504,3	1_2		
1_1	335,8	2		
2	668,95	1_1		
1_1	335,75	2	0	
1_2	335,7	2		
2	668,7	1_2		
1_2	335,6	2		
1_1+1_2	504,3	2		
2	504,1	1_1+1_2		
1_1+1_2	504,3	2		

Принявъ во вниманiе поправки, данныя въ таблицѣ III на основанiи чиселъ таблицы IV составляемъ слѣдующiя уравненiя для опредѣленiй a и b:

$$\frac{1_1}{1_2} = \frac{503{,}58+a}{496{,}42+b}$$

$$\frac{1_2}{1_1} = \frac{503{,}88+a}{496{,}12+b}$$

$$\frac{1_1}{2} = \frac{336{,}57+a}{663{,}43+b} \text{ и т. д.}$$

Принявъ предварительно, что сопротивленiе $1_1 = 1_2 = \frac{1}{2}$, изъ предыдущихъ уравненiй можно опредѣлить значенiя a и b, которыя затѣмъ исправляются по способу наименьшихъ квадратовъ безъ вышеупомянутаго предположенiя, сравнивая попарно отношенiя, которыя должны быть равны.

Подобные опыты и наблюденiя, въ виду возможности сдвиговъ на употреблявшемся мною мостикѣ, должны были повторяться неоднократно въ теченiе работы.

[1]) Каждый отсчетъ мостика производился съ перестановкою коммутаторовъ. Въ иныхъ случаяхъ опыты сокращались пропускомъ нѣкоторыхъ сравненiй.

Для провѣрки калибровки она была повторена какъ съ тѣмъ же, такъ и съ другими сопротивленіями. Привожу примѣръ:

Таблица V.

Отсчеты мостика.	Разность.	Отклоненіе отъ средняго.	Исправленные отсчеты.	Разности.	Отклоненіе отъ средн.	Отклоненіе отъ 157, 64
1,30			1,45			
	153,30	—3,68		156,92	—0,36	
154,60			158,37			
	159,30	+2,32		156,36	—0,92	
313,90			314,73			
	159,15	+2,17		157,81	+0,53	+0,17
473,05			472,54			
	155,90	—1,08		157,67 } 157,64	+0,39	+0,03
628,95			630,21			
	154,90	—2,08		157,45	+0,17	—0,19
783,85			787,66			
	159,35	+2,37		157,48	+0,20	
943,20			945,14			
Среднее 156,98			Среднее 157,28			

Таблица эта показываетъ, что при пользованіи неисправленнымъ мостикомъ разности длинъ равнаго сопротивленія могутъ достигать до 3,68 мм.; между тѣмъ, какъ послѣ исправленія по кривой погрѣшности эти нигдѣ не достигаютъ 1 мм. Если же пользоваться только средними частями мостика, что всегда и дѣлается, то погрѣшность будетъ еще меньше. Наприм., между отсчетами 313,90 и 783,85 средняя разность исправленныхъ отсчетовъ равна 157,64 мм., и отступленія отъ средней длины: + 0,17; + 0,03 и — 0,19, т. е. меньше 0,2 мм. Слѣдовательно, погрѣшность при опредѣленіи длины въ 157,64 миллиметра не превосходитъ 0,2 мм., что составляетъ около 0,0013 измѣряемой величины, между тѣмъ какъ безъ калибровки въ тѣхъ же частяхъ реохорда погрѣшность достигала 2,5 мм., т. е. была слишкомъ въ 12 разъ больше. Такимъ образомъ и простая, единичная, калибровка, требующая сравнительно немного времени, значительно улучшаетъ показанія прибора.

Такъ какъ обыкновенно при всѣхъ дальнѣйшихъ опытахъ сравнивались между собою приблизительно равныя сопротивленія, то контактъ мостика либо оставался совершенно неподвижнымъ, либо перемѣщался всего на нѣсколько миллиметровъ, поэтому, достигнутая точность калибровки была болѣе, чѣмъ достаточна, и погрѣшность при сравненіи сопротивленій съ помощію мостика Уитстона опре-

дѣлялась только погрѣшностью отсчетовъ. Ноніусъ въ нашемъ приборѣ даетъ $^1/_{10}$ миллиметра, поэтому на глазъ можно было ручаться въ отсчетѣ за 0,05 мм. съ точностью до $\pm$ 0,025, а это соотвѣтствуетъ точности въ опредѣленіи отношеній сопротивленій въ 0,0001. Въ самомъ дѣлѣ, пусть будетъ x искомое отношеніе сопротивленій; оно выразится такъ:

$$x = \frac{n}{l-n},$$

гдѣ n—отсчетъ мостика, l—длина градуированной проволоки; дифференцируя по n, получимъ:

$$\frac{dx}{x} = \frac{l}{l-n} \cdot \frac{dn}{n};$$

при n около 500 миллиметровъ и l=1000 мм.

$$\frac{dx}{x} = \frac{dn}{250},$$

гдѣ dn должно быть выражено въ миллиметрахъ. При dn не больше́мъ $\pm$0,025 мм.

$$\frac{dx}{x} \text{ не } > \frac{1}{250.40} \text{ или } 0{,}0001,$$

что для нашихъ цѣлей было достаточно.

При употребленіи способа Кэри-Фостера передвиженія контакта были болѣе значительны, но, измѣряя только небольшія разности приблизительно равныхъ сопротивленій, можно и здѣсь вполнѣ устранить вліяніе неточности калибровки.

Съ цѣлью провѣрить, не измѣнилась ли проволока съ теченіемъ времени, была произведена провѣрка со всѣми надлежащими предосторожностями спустя 14 мѣсяцевъ послѣ описанной выше калибровки и еще черезъ пять лѣтъ, послѣ того какъ проволока снималась со станка; но, несмотря на то, что она лежала согнутой такъ, что ея концы соприкасались,—центральныя части (отъ 233,5 до 584,4 мм.) не измѣнили замѣтно своего калибра, такъ что можно было употреблять мостикъ, пользуясь прежними поправками, т. е. таблиц. III.

ГЛАВА IV.

Провѣрка реостатовъ.

При опытахъ были въ постоянномъ употребленіи 4 реостата, а именно: два фирмы Сименса и Гальске въ Берлинѣ съ пробками (Stöpselreostaten) №№ 4237 и 4491 отъ 0,1 ома до 10000 и два Карпантье: одинъ съ пробками № 2588 — 4 отъ 10000 до 100000 омовъ, другой съ ручкой (Kurbelreostat) № 2738—6 отъ

1 до 10000 омовъ. Въ ящикахъ всѣхъ реостатовъ были продѣланы отверстія, черезъ которыя во внутрь ихъ вставлялись термометры, раздѣленные на градусы, изъ числа провѣренныхъ, какъ указано въ главѣ I. Всѣ эти реостаты были тщательно провѣрены, а именно всѣ катушки ихъ были сравнены другъ съ другомъ, и затѣмъ, катушки въ одинъ омъ реостата Сименса и Гальске № 4237 были сравнены съ нормальнымъ легальнымъ омомъ фирмы Карпантье въ Парижѣ № 8; такимъ образомъ всѣ сопротивленія 4-хъ реостатовъ можно было выразить въ легальныхъ и истинныхъ омахъ.

Прежде всего было произведено сравненіе всѣхъ катушекъ реостата Сименса и Гальске № 4237 по способу простого мостика Уитстона, для чего былъ употребленъ мостикъ, калибровка котораго описана въ предыдущей главѣ, а самыя наблюденія при сравненіи катушекъ реостата № 4237 велись по системѣ, предложенной профессоромъ О. Д. Хвольсономъ [1]). Достоинство этой системы то, что въ ней сравниваются величины приблизительно равныя (за исключеніемъ 0,1 и 0,2 ома); благодаря этому можно пользоваться только среднею частью проволоки мостика Уитстона и, такимъ образомъ, устранить совершенно вліяніе погрѣшностей калибровки проволоки. Такъ, при всѣхъ сравненіяхъ почти равныхъ сопротивленій, произведенныхъ мною, а ихъ нѣсколько сотенъ, контактъ перемѣщался вдоль проволоки только между предѣлами 501,8 и 508,9 мм., т. е. крайнія точки, между которыми происходило перемѣщеніе контакта, отстояли другъ отъ друга только на 7,1 мм., остальныя наблюденія служили только для провѣрки. Попытки провѣрить реостаты, сравнивая между собою послѣдовательныя неравныя сопротивленія, не дали удовлетворительныхъ результатовъ. Кромѣ того, пріемъ, предложенный проф. О. Д. Хвольсономъ, позволяетъ опредѣлять сопротивленіе соединительныхъ проволокъ въ реостатахъ Сименса и Гальске. Дѣло въ томъ, что въ этихъ реостатахъ, на что обратилъ вниманіе Е. Дорнъ [2]), концы проволокъ двухъ сосѣднихъ катушекъ припаяны къ одной общей толстой проволокѣ, идущей къ мѣднымъ пластинкамъ съ пробками на крышкѣ ящика, какъ это указано на прилагаемомъ рисункѣ (рис. 3). Вслѣдствіе этого, если въ реостатѣ воткнуты всѣ пробки, кромѣ одной, напримѣръ *A*, то токъ проходитъ черезъ всѣ верхнія пластинки съ пробками и катушку 0,1 съ соединительными проволоками

[1]) O. Chwolson. Ueber die Kalibrirung der Stöpselreostaten. Wied. Ann. **24**, 1885, p. 45—48.

[2]) E. Dorn. Bemerkung über die Stöpselreostaten von Siemens und Halske. Wied. Ann. **22**, 1884, p. 558—567.

k_0 и k_1, давая, однако, отвѣтвленія во всѣ катушки; точно также, когда вынута пробка B, то сопротивленіе, представляемое реостатомъ, равно сопротивленію катушки 0,2 вмѣстѣ съ сопротивленіемъ проволокъ k_1 и k_2 и сопротивленіемъ толстыхъ соединительныхъ проволокъ съ амальгамированными концами, при помощи которыхъ реостатъ вводится въ мостикъ. Когда же вынуты пробки двухъ сосѣднихъ катушекъ, напр., A и B, то въ этомъ случаѣ сопротивленіе не будетъ равняться суммѣ ихъ сопротивленій: 0,1+0,2, а будетъ меньше ея на двойное сопротивленіе проволоки k_1; когда вынуты три сосѣднія пробки, наприм., E, F и G, то введенное сопротивленіе меньше суммы 1_1+1_2+2 на двойную сумму сопротивленій k_5 и k_6 и т. п. Такимъ образомъ, для пользованія этимъ реостатомъ необходимо знать сопротивленія проволокъ k_1, $k_2 \ldots k_{20}$. Методъ профессора О. Д. Хвольсона позволяетъ ихъ опредѣлить.

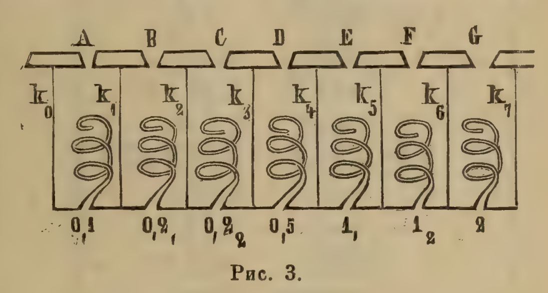


Рис. 3.

Для этого опыты располагались въ такомъ порядкѣ, какъ указано въ приводимыхъ ниже таблицахъ. Двѣ стороны параллелограмма Уитстона составлялись сопротивленіями, взятыми изъ реостатовъ Сименса и Гальске №№ 4237 и 4491, остальными служили части калиброванной проволоки. Въ одну діагональ вводился сухой элементъ съ коммутаторомъ (ртутный жиротропъ Поля), въ другую зеркальный гальванометръ весьма чувствительный (отклоненіе въ 1 мм. при разстояніи шкалы около 1,65 м. получается отъ тока въ $3{,}10^{-9}$ ампера [1]), тоже съ коммутаторомъ Поля. Благодаря этимъ коммутаторамъ, можно было мѣнять направленіе тока какъ во всей цѣпи, такъ и въ той ея вѣтви, гдѣ былъ помѣщенъ гальванометръ, чѣмъ устранялось вліяніе термоэлектрическихъ токовъ. Гальванометръ былъ введенъ въ ту діагональ, одинъ конецъ которой былъ соединенъ съ подвижнымъ контактомъ, скользящимъ вдоль калиброванной проволоки мостика. Для краткости будемъ обозначать этотъ контактъ буквою C. Реостаты вводились въ цѣпь при помощи толстыхъ мѣдныхъ проволокъ съ амальгамированными концами, опущенными въ ямки со ртутью, также какъ и концы проволокъ, служившихъ діагоналями.

---

[1]) См. гл. VI.

Таблица I (рядъ I-ый).

Реостатъ № 4491.	Положеніе контакта.	Реостатъ № 4237.	Гальванометрич. токъ.	Чувствительность.	Примѣчанія.
1_1	505,15	1_1	—$^1/_2$	1 мм. мостика =40 мм. гальванометра.	Въ гальванометрѣ катушки съ толстою проволокою[1])
0,1	509,25	0,1	—$^1/_2$	1 мм. мостика =20 мм. гальванометра.	Общая темп. 13,8°. Токъ около 0,2 амп.
»	342,80	$0,2_1$			
$0,2_1$	507,4	»		1 мм. мостика =28 мм. гальванометра.	
»	507,8	$0,2_2$			
$\Sigma\ 0,2_1$	507,3	$\Sigma\ 0,2_1$		1 мм. мостика =44 мм. гальванометра.	
»	506,75	$0,1+0,2_2$			
»	435,3	$0,2_1+0,2_2$			
$0,2_1+0,2_2$	507,25	»			
»	572,0	$0,1+0,2_2$	0	1 мм. мостика =30 мм. гальванометра.	
0,5	505,8	0,5			
»	508,9	$\Sigma\ 0,2_2$			
»	562,6	$0,2_1+0,2_2$			
»	630,05	$0,1+0,2_2$			
$\Sigma\ 0,2_1$	506,8	»			
$0,2_1+0,5$	505,9	$0,2_1+0,5$			
»	506,6	$0,2_2+0,5$			
1_1	507,5	$\Sigma\ 0,5$			
»	505,15	1_1			
»	505,15	1_2			
$0,1+0,2_1+0,5$	448,35	»	—1		
»	506,1	$0,1+0,2_1+0,5$			
»	506,2	$0,1+0,2_2+0,5$			
0,5+1	505,25	$0,5+1_1$		1 мм. мостика =45 мм. гальванометра.	Температура 15,1°.
»	505,05	$0,5+1_2$			

Далѣе слѣдуетъ точно такой же рядъ — рядъ II-ой наблюденій только въ обратномъ порядкѣ, начиная съ $1^1/_2$ омовъ и кончая 0,1 ома, но съ перестановкою реостатовъ.

[1]) Это сравненіе произведено для контроля надъ измѣненіемъ температуры реостатовъ.

Таблица II (рядъ I-ый).

Реостатъ № 4491.	Положеніе контакта.	Реостатъ № 4237.	Гальваномет-рич. токъ.	Чувстви-тельность.	Примѣчанія.
1_1	505,15	1_1	$+1/2$	1 мм. мостика =33 мм. гальванометра.	Температура 16,8°. Сила тока около 0,1 амп.
»	505,1	1_2			
»	507,6	Σ 0,5			
2	506,4	Σ $0{,}5+1_2$			
»	505,2	1_1+1_2			
»	504,8	2			
1_1+2	505,0	1_2+2		1 мм. мостика =45 мм. гальванометра.	
»	504,9	1_1+2			
5	504,8	5			
»	505,7	Σ 2			
2+5	504,8	2+5	0		
»	505,0	1_1+1_2+5			
10_1	505,3	10_1			
»	505,8	Σ 5			
»	505,2	10_2		1 мм. мостика =26 мм. гальванометра.	
$5+10_1$	505,15	$5+10_1$			
»	505,4	Σ $2+10_1$			
20	504,95	10_1+10_2			
»	505,1	Σ $5+10_2$			
»	504,9	20		1 мм. мостика =16 мм. гальванометра.	Сила тока около 0,1 амп.
.					. . . . .
1000_1+2000	505,05	1000_2+2000		1 мм. мостика =14 мм. гальванометра.	Сила тока около 1,3 амп.
»	505,05	1000_1+2000			
5000	505,05	5000			
»	505,10	Σ 2000			
2000+5000	505,10	2000+5000			
»	505,05	1000_1+1000_2+5000	0		
5000	336,1	Σ 5000			
Σ 5000	505,0	»		1 мм. мостика = 6 мм. гальванометра.	Температура 17,9°.
»	669,35	5000			
100_1	504,55	100_1 [1])			

[1]) Опытъ для контроля надъ измѣненіемъ температуры.

Затѣмъ слѣдуетъ точно такой же рядъ — II-ой наблюденій въ обратномъ порядкѣ при перестановкѣ реостатовъ:

Таблица III (рядъ II-ой).

Реостатъ № 4237.	Положеніе контакта.	Реостатъ № 4491.	Гальванометрич. токъ.	Чувствительность.	Примѣчанія.
Σ 5000	504,3	Σ 5000	0	1 мм. мостика =8 мм. гальванометра.	Общая темп. 15,85°. Токъ около 1,6 амп.
5000	335,3	»			
Σ 5000	668,7	5000		1 мм. мостика =12 мм. гальванометра.	
5000	504,2	5000			
Σ 2000	504,0	»		1 мм. мостика =10 мм. гальванометра.	Токъ около 1,3 амп.

и т. д.

Въ первомъ и третьемъ столбцахъ приведенныхъ таблицъ указаны катушки соотвѣтственныхъ реостатовъ, причемъ Σn означаетъ сумму: $0{,}1+0{,}2_1 \ldots + n$, такъ что напр. $\Sigma 10_1 = 0{,}1+0{,}2_1+\ldots 10_1$, а $\Sigma 5000 = 0{,}1+0{,}2 \ldots +5000$; второй столбецъ означаетъ отсчеты положенія контакта на реохордѣ. Каждая приведенная въ таблицѣ цифра представляетъ результатъ отъ двухъ до четырехъ наблюденій, а именно, при каждомъ изъ двухъ положеній коммутатора у элемента мѣнялось положеніе коммутатора у гальванометра. Въ таблицахъ, приведенныхъ выше, почти всѣ отсчеты были тождественны, или, правильнѣе, отличались на величину меньшую 0,05 мм., и потому въ большинствѣ случаевъ дѣлались не четыре, а два или три наблюденія; въ тѣхъ случаяхъ, когда отсчеты были неодинаковы, бралось среднее изъ наблюденій. Четвертый столбецъ даетъ отклоненія отъ такъ называемаго гальванометрическаго тока, т. е. тока въ гальванометрѣ, когда онъ замыкался самъ на себя, безъ элемента. Это отклоненіе было 0, когда въ гальванометръ были вставлены катушки съ обмоткою изъ тонкой проволоки большого сопротивленія (798,88 международныхъ омовъ при 20°), и тогда положеніе контакта C на проволокѣ мостика опредѣлялось покоемъ стрѣлки гальванометра при замыканіи этого контакта. Когда же при малыхъ сопротивленіяхъ нужно было катушки съ тонкой обмоткой замѣнить въ гальванометрѣ катушками съ толстою прово-

локой малаго сопротивленія (около 2 омовъ), то отклоненіе при замыканіи гальванометра самого на себя безъ тока достигало до одного мм.; въ такомъ случаѣ отсчетъ положенія контакта C дѣлался не тогда, когда въ гальванометрѣ не было отклоненія, а тогда, когда получалось одинаковое отклоненіе при замкнутой и незамкнутой цѣпи элемента. Иногда, при значительномъ перемѣщеніи контакта по калиброванной проволокѣ (при сравненіи сопротивленій по способу Кэри-Фостера), замѣчалось довольно большое отклоненіе стрѣлки гальванометра до $2^1/_2$ мм., но оно спустя около $^1/_2$ минуты дѣлалось небольшимъ, что указывало на неравенство температуры въ проволокѣ: конечно, въ виду того, что проволока мостика манганиновая, эти неравенства температуры не могутъ вліять на точность опредѣленія отношенія сопротивленій. Пятый столбецъ даетъ чувствительность измѣренія. Она получалась слѣдующимъ образомъ: послѣ того какъ перемѣщеніемъ контакта C было достигнуто равновѣсіе (т. е. при замыканіи контакта C стрѣлка гальванометра не мѣняла своего положенія, или отклонялась на величину, равную отклоненію при замыканіи мостика безъ тока отъ элемента) контактъ C перемѣщался въ ту или другую сторону на 1 мм. и замѣчалось послѣ этого отклоненіе въ гальванометрѣ. Цифры въ пятомъ столбцѣ и даютъ это отклоненіе; такимъ образомъ фраза: 1 мм. мостика=33 мм. гальванометра— означаетъ, что при перемѣщеніи на 1 мм. контакта мостика (C) въ гальванометрѣ получается отклоненіе въ 33 мм. Такъ какъ при спокойномъ состояніи гальванометра (когда не ходятъ по сосѣдней лѣстницѣ или не идетъ динамо-машина для заряженія аккумуляторовъ) по шкалѣ гальванометра можно было на глазъ отсчитывать точно $\frac{1}{5}$ мм., то слѣдовательно при указанной чувствительности гальванометра можно было бы замѣтить перемѣщеніе контакта мостика на $\frac{1}{5.33}$, т. е. на $\frac{1}{165}$ мм. Такая чувствительность существуетъ при силѣ тока около 0,1 ампера; безъ страха появленія вреднаго нагрѣванія токомъ, при мгновенномъ замыканіи, его силу можно смѣло увеличить разъ въ десять или двадцать; тогда гальванометръ чувствовалъ бы перемѣщеніе контакта меньшія $\frac{1}{3000}$ мм., что позволяло бы опредѣлять отношеніе сопротивленій съ точностію до $\frac{1}{750000} = 0,0000015$, т. е. съ погрѣшностью меньшею $0,00001 = 0,001\%$. Конечно отъ руки, какъ это дѣлалось на употреблявшемся мною мостикѣ, нельзя производить перемѣщенія въ

$\frac{1}{3000}$ мм.; при нѣкоторомъ навыкѣ можно дѣлать безъ затрудненія перемѣщенія въ $\frac{1}{30}$ мм.; но, принявъ пропорціональность отклоненій гальванометра малымъ перемѣщеніямъ контакта, можно, перемѣщая контактъ такъ, чтобы при одномъ положеніи получалось отклоненіе стрѣлки гальванометра въ одну сторону, а при другомъ въ другую, разсчитать съ точностью до $\frac{1}{3000}$ мм. положеніе контакта, когда стрѣлка въ гальванометрѣ находится въ равновѣсіи. Однако подобная точность въ измѣреніи отношенія сопротивленій можетъ имѣть значеніе только тогда, когда мы можемъ ручаться за сохраненіе постоянства этого отношенія съ тою же точностью; для этого нужно, чтобы температура проволокъ изъ чистыхъ металловъ была намъ извѣстна съ точностью, достигающей 0,0005°, а для нейзильбера до 0,005°. Для реостатовъ же прежняго устройства (Сименса и Гальске или Карпантье), т. е. состоящихъ изъ нейзильберовыхъ катушекъ, облитыхъ парафиномъ (Сименса и Гальске) или воскомъ (Карпантье) и помѣщенныхъ въ деревянныя пустыя коробки, не всегда можно ручаться за то, что погрѣшность въ опредѣленіи температуры катушекъ меньше 0,1° или 0,2°, даже въ томъ случаѣ, когда нѣтъ замѣтнаго нагрѣванія отъ тока, и термометръ вставленъ внутрь ящика реостата, что не было еще сдѣлано при сравненіи реостатовъ № 4237 и 4491 (для реостата же Карпантье съ ручкой температура можетъ отличаться отъ температуры, указываемой термометромъ, вставленнымъ внутрь ящика, какъ увидимъ ниже, даже на нѣсколько градусовъ); для нейзильберовой же проволоки погрѣшность въ опредѣленіи температуры равная 0,2° соотвѣтствуетъ погрѣшности въ опредѣленіи сопротивленія, равной 0,00008 измѣряемой величины. На этомъ основаніи опредѣлять отношеніе сопротивленій съ точностью большею 0,0001 было безцѣльно, и потому я довольствовался опредѣленіемъ положенія контакта на градуированной проволокѣ до 0,05 мм. съ точностью до 0,025 мм., что соотвѣтствуетъ точности въ опредѣленіи отношеній сопротивленій, равной 0,0001 [1]).

По мѣрѣ увеличенія сравниваемыхъ сопротивленій чувствительность уменьшалась; съ цѣлью увеличить ее приходилось увеличивать силу тока, что показываетъ пятый столбецъ таблицы. При сопротивленіи около 100 омовъ катушки гальванометра съ толстою обмоткою (сопротивленіе около 2 омовъ) были замѣнены катушками съ тонкою обмоткою (798,88 межд. омовъ при 20°). Въ концѣ опыта

---

[1]) См. выше, стр. 463.

чувствительность уменьшилась на столько, что перемѣщенію мостика на 1 мм. соотвѣтствовало отклоненіе гальванометра только въ 6 мм. Такъ какъ можно было вполнѣ ясно замѣчать отклоненія меньшія $\frac{1}{5}$ мм., то, слѣдовательно, гальванометръ еще чувствовалъ перемѣщенія контакта мостика меньшія $\frac{1}{30}$ мм., что было достаточно для нашей цѣли.

Числа, приведенныя въ 3-мъ столбцѣ таблицъ взяты прямо изъ журнала наблюденій безъ соотвѣтственной поправки на калибровку, которую необходимо произвести при помощи таблицы на стр. 460.

Для полученія возможности вычислять отношенія между сопротивленіями, необходимо знать еще сопротивленія a и b соединительныхъ вѣтвей AD и BE мостика (см. рис. 1), которыя, вслѣдствіе произведенныхъ починкою измѣненій въ закрѣпленіи проволоки и въ положеніи ноніуса, должны были измѣниться. Для этой цѣли, подобно тому, какъ было описано на стр. 461, было произведено сравненіе тѣхъ же трехъ катушекъ: двухъ въ одинъ омъ (1_1 и 1_2) и одной въ 2 ома.

Предварительно было найдено: $a = -2{,}9$ и $b = +5{,}0$, между тѣмъ какъ прежде до починки было: $a = +1{,}5$ и $b = +6{,}75$. Такое рѣзкое измѣненіе и въ особенности полученіе отрицательной величины для a вполнѣ объясняется тѣмъ, что съ одной стороны проволока мостика была лучше закрѣплена у начала (у нулевого конца) а съ другой, при починкѣ салазокъ, былъ перемѣщенъ ноніусъ.

Найденныя числа нужно разсматривать какъ первое приближеніе; для полученія второго приближенія всего лучше воспользоваться непосредственно результатами сравненія реостатовъ №№ 4237 и 4491, приведенными выше, взявъ, наприм., числа для катушекъ сопротивленій въ 10, 100, 1.000 и 10.000 омовъ. Для отличія сопротивленія реостата № 4237 заключены въ прямыя скобки [ ], а сопротивленія реостата № 4491 въ круглыя ( ). Введя поправки на калибръ по табличкѣ III на стр. 460 и принявъ $a = -2{,}9$, $b = +5{,}0$, получаемъ слѣдующія пропорціи:

$$\frac{(10_1)}{[10_1]} = \frac{501{,}67 + \alpha}{500{,}43 + \beta} = \frac{501{,}72 + \alpha}{500{,}38 + \beta} \text{ и т. д.}$$

Эти пропорціи удовлетворяются, принявъ $\alpha = +0{,}01$ и $\beta = -0{,}01$, тогда отступленія отъ равенства лѣвыхъ и правыхъ частей пропорцій будутъ меньше 0,0001. Такимъ образомъ можно принять, что $a = -2{,}89$ и $b = +4{,}99$.

Для облегченія вычисленій эти поправки можно соединить съ

поправками на калибровку, но тогда длина проволоки мостика обратится въ 1002,1 мм.; для того, чтобы можно было пользоваться таблицами Обаха [1]), поправку нужно привести къ такой величинѣ, чтобы всю длину проволоки, вмѣстѣ съ соединительными вѣтвями a и b, можно было считать равною 1000 мм. Дѣлается это просто; такъ, если по таблицѣ III, гл. III для отсчета n поправка $= \delta$, то отсчетъ n обратится въ $n + \delta - 2{,}89$; для того, чтобы его приспособить къ таблицамъ Обаха, очевидно, его нужно умножить на $\frac{1000}{1002{,}1}$; вычтя отсюда n, мы получимъ число:

$$(n + \delta - 2{,}89)\frac{1000}{1002{,}1} - n,$$

которое и есть искомая поправка, обращающая отсчетъ мостика въ аргументъ таблицъ Обаха.

Для среднихъ частей мостика получается такимъ образомъ слѣдующая таблица:

Таблица IV.

Отсчетъ.	Поправка.	Δ.
450	—4,19	
		—0,14
460	—4,33	
		—0,13
470	—4,46	
		—0,10
480	—4,56	
		—0,05
490	—4,61	
		—0,04
500	—4,65	
		—0,03
510	—4,68	
		0
520	—4,68	
		+0,01
530	—4,67	
		+0,04
540	—4,63	
		+0,06
550	—4,57	

[1]) Eugen Obach. Hilfstafeln für Messungen elektrischer Leitungswiderstände vermittelst der Kirchhoff—Wheatstonschen Drahtcombination. München. 1879.

Далѣе было опредѣлено по способу Кэри-Фостера (см. ниже) совокупное сопротивленіе мѣдныхъ пластинъ съ пробками (штепселями), находящихся на крышкахъ реостатовъ, вмѣстѣ съ сопротивленіемъ толстыхъ проволокъ съ амальгамированными концами, служащихъ для включенія въ цѣпь катушекъ реостата. Это сопротивленіе для реостата № 4237 равно 0,00453 лег. омовъ, а для реостата № 4491—0,00525 лег. омовъ.

Имѣя всѣ эти данныя можно было уже приступить къ вычисленію сопротивленій катушекъ реостатовъ №№ 4237 и 4491. Сопротивленіе $[1_1]$, какъ будетъ указано ниже, опредѣлено по сравненію съ нормальнымъ омомъ Карпантье № 6 въ 1,0016 лег. омовъ при 20°, а $[1_2] = 1,0018$, вмѣстѣ съ сопротивленіемъ толстыхъ проволокъ и пластинъ со штепселями на крышкахъ реостатовъ. Такъ какъ температурные коэффиціенты (см. ниже) обоихъ реостатовъ оказались одинаковыми, то, принявъ, что $[1_1] = 1,0016$, а $[1_2] = 1,0018$, мы этимъ всѣ сопротивленія приводимъ къ 20°.

Пользуясь таблицею поправокъ (стр. 472) и таблицами Обаха изъ ряда (I) по отношенію $\frac{(1_1)}{[1_1]}$ [1]), находимъ $(1_1) = 1,0035$, а изъ ряда (II), 1,0031 при помощи пропорцій:

$$\frac{(1_1)}{[1_1]} = \frac{505,15-4,67}{499,52} = \frac{500,48}{499,52}$$

$$\frac{[1_1]}{(1_1)} = \frac{504,3-4,66}{500,36} = \frac{499,64}{500,36},$$

точно также, по отношеніямъ — $\frac{(1_1)}{[1_2]}$ и $\frac{[1_2]}{(1_1)}$, $(1_1) = 1,0035$ и 1,0033; въ среднемъ 1,00335 съ вѣроятною погрѣшностью $\pm$ 0,000096. Изъ отношенія $\frac{(1_1)}{[\Sigma 0,5]}$ и $\frac{[\Sigma 0,5]}{(1_1)}$ найдено: $[\Sigma 0,5] = 0,99169$ (отступленіе отъ средняго $\pm$ 0,00009).

Здѣсь необходимо замѣтить, что при сравненіи этихъ реостатовъ въ ихъ ящикахъ еще не были продѣланы отверстія, черезъ которыя впослѣдствіи при опытахъ вставлялись термометры внутрь ящиковъ, а температура обоихъ реостатовъ опредѣлялась по термометру, лежащему на крышкѣ одного изъ нихъ, но для исключенія вліянія неодинаковаго измѣненія температуры въ реостатахъ №№ 4237 и 4491, при опредѣленіи $[\Sigma 0,5]$ изъ ряда [I] за (1_1) принимается 1,0035— среднее изъ 1,0035 и 1,0035, опредѣленныхъ изъ ряда (I),—а при

---

[1]) Знакъ [ ] относится къ сопротивленіямъ реостата № 4237, а ( ) къ сопротивленіямъ реостата № 4491.

опредѣленіи [Σ0,5] изъ ряда (II) для (1_1) берется 1,0032—среднее изъ 1,0031 и 1,0033, опредѣленныхъ изъ ряда (II). *Такъ поступалось при опредѣленіи сопротивленія всѣхъ катушекъ реостата № 4237* и тѣмъ, какъ видно будетъ дальше, совершенно устранялось дурное вліяніе измѣненій температуры, довольно значительныхъ. Въ нашихъ опытахъ, напр., при сопротивленіяхъ бо́льшихъ 1 ома температура реостатовъ измѣнилась съ 16,8° на 17,9° въ ряду (I) и съ 15°,85 на 16°,9 въ ряду (II). При сравненіи же сопротивленій реостата № 4491 съ сопротивленіями реостата № 4237 за послѣднія *берутся*, какъ и должно, *среднія сопротивленія, найденныя изъ рядовъ (I) и (II).* Такъ какъ реостаты всегда стояли рядомъ и ихъ температурные коэффиціенты почти одинаковы [1]), то отношенія ихъ сопротивленій не могли замѣтно измѣняться, и въ самомъ дѣлѣ, какъ видно изъ таблицы I-ой, отношеніе сопротивленій (1_2) къ $[1_1]$ въ началѣ и въ концѣ серіи наблюденій осталось безъ перемѣны; при сравненіяхъ сопротивленій большихъ 1 ома (таблица II), это отношеніе при рядѣ I-мъ наблюденій возрасло на 0,0002; подобное же измѣненіе произошло при II-мъ рядѣ наблюденій. Температуры обоихъ реостатовъ, какъ показали другія наблюденія, обыкновенно отличались другъ отъ друга на 0,3°—0,5°: одинъ реостатъ былъ всегда теплѣе другого, стоявшаго по другую сторону мостика; при перестановкѣ реостатовъ это неравенство температуръ при вычисленіи какъ указано выше, въ большей или меньшей степени компенсировалось.

Замѣчая, что $[\Sigma 0{,}5 + 1_2] = [\Sigma 0{,}5] + [1_2] - \alpha = 1{,}9889$, изъ рядовъ (I) и (II) по отношеніямъ $\frac{(2)}{[\Sigma 0{,}5+1_2]}$ и $\frac{[\Sigma 0{,}5+1_2]}{(2)}$ находимъ: $(2) = 2{,}0018$ (отклоненіе отъ средняго $\pm 0{,}0006$). Далѣе на основаніи того, что $[1_1' + 1_2] = [1_1] + [1_2] - \alpha - 2k_5$, находимъ, что $k_5 = 0{,}00040$. Послѣ этого изъ отношенія $\frac{(2)}{[2]}$ изъ родовъ (I) и (II), получается $[2] = 2{,}0016 \pm 0{,}0000$; а на основаніи того, что $[1_1 + 2] = [1_1] + [2] - \alpha$, а $[1_2 + 2] = [1_2] + [2] - \alpha - 2k_6$, находимъ $k_6 = 0{,}00065$. Поступая такимъ образомъ дальше, доходимъ, наконецъ, до $(5000) = 4999{,}65$ и $[5000] = 4991{,}25$. [Σ5000] по вычисленію находится равною 9980,0 и для (Σ5000) изъ отношенія $\frac{(\Sigma 5000)}{[\Sigma 5000]}$ находится: $(\Sigma 5000) = 9993{,}85$. Наблюденія рядовъ (I) и (II) даютъ возможность сравнить между собою непосредственно

---

[1]) См. ниже.

[Σ5000] съ (5000) и [Σ5000] съ [5000]. Получается: [Σ5000] = 10002,25 и (Σ5000) = 10018,0. Полученіе такихъ чиселъ объясняется погрѣшностями калибровки проволоки мостика и опредѣленія a и b, такъ какъ здѣсь приходится пользоваться участками проволоки около 330 и 670 мм. Чтобы исключить эти погрѣшности были опредѣлены непосредственно отношенія нѣсколькихъ паръ сопротивленій реостата № 4237 и сравнены съ тѣми, которыя вычислены на основаніи вышеприведенныхъ наблюденій; результаты даны въ слѣдующей табличкѣ.

Таблица V.

Сопротивленіе.	Найдено по опыту: n'.	Вычислено по значеніямъ сопротивленій: n.	$\frac{n'}{n}$
$\frac{[2]}{(1_2)}$	1,9976	1,9934	1,0021
$\frac{[10_1]}{(5)}$	1,99995	1,9978	1,0011
$\frac{[20]}{(10_1)}$	1,9987	1,9954	1,0017
$\frac{[100_1]}{(50)}$	2,0043	2,0007	1,0018
$\frac{[200]}{(100_2)}$	2,0026	1,9992	1,0017
$\frac{[1000_1]}{(500)}$	2,0012	1,9963	1,0024
$\frac{[2000]}{(1000_2)}$	2,0008	1,9956	1,0026
$\frac{[\Sigma\, 5000]}{(5000)}$	2,0010	1,9962	1,0024

Среднее $\frac{n'}{n} = 1,00197 = 1,0020 \pm 0,00018$.

Въ среднемъ при непосредственномъ сравненіи сопротивленій, изъ которыхъ одно въ два раза больше другого, большее сопротивленіе увеличивается въ 1,0020 разъ. Уменьшая во столько же разъ числа 10002,25 и 10018,0, получимъ [Σ5000] = 9982,25 и (Σ5000) = = 9998,0—числа мало отличающіяся отъ найденныхъ сравненіемъ равныхъ сопротивленій: 9980,0 и 9993,85.

Въ результатѣ всѣхъ сравненій получаются таблицы:

*

Таблица VI.

Реостатъ Сименса и Гальске № 4237 при 20° Ц.

Катушки.	Лег. омы.	Среднее, лег. омы.	Отклоненіе отъ средняго.	Относительн. величина отклоненія.
Σ 0,5	0,99178 0,99160	0,99169	± 0,00009	± 0,00009
1_1	—	1,0016		
k_5	—	0,00040		
1_2	—	1,0018		
k_6	—	0,00065		
2	2,0016 2,0016	2,0016	0	0
5	4,9973 4,9987	4,9980	± 0,0007	± 0,00014
10_1	9,9927 9,9892	9,9909	± 0,0018	± 0,00018
10_2	9,9967 9,9935	9,9951	± 0,0016	± 0,00016
20	19,984 19,983	19,9835	± 0,0005	± 0,00003
50	49,989 49,970	49,979	± 0,010	± 0,00020
100_1	99,978 99,922	99,95	± 0,028	± 0,00028
102_2	100,00 99,945	99,97	± 0,028	± 0,00028
200	199,720 199,715	199,72	± 0,003	± 0,00002
500	499,03 498,94	498,98	+ 0,05	± 0,00010
1000_1	997,70 997,68	997,69	± 0,01	± 0,00001
1000_2	997,70 997,50	997,61	± 0,10	± 0,00010
2000	1994,85 1995,20	1995,0	± 0,18	±0,00009
5000	4989,8 4992,7	4991,25	± 1,45	± 0,00029
Σ 5000	9979,83 9980,57	9980,2	± 0,37	± 0,00004

Подобная же таблица для реостата № 4491, изъ которой привожу только числа, полученныя при помощи 4-хъ сравненій.

Таблица VII.

Реостатъ Сименса и Гальске № 4491 при 20° Ц.

Катушки.	Легальные омы.	Среднія лег. омы.	Вѣроятная погрѣшность.	Относительн. вѣроятная погрѣшность.
1_1	1,0035 1,0031 1,0035 1,0033	1,00335	± 0,000096	± 0,000096
20	20,005 20,002 20,000 20,006	20,003	± 0,0010	± 0,00005
2000	1998,3 1997,8 1997,6 1998,2	1998,0	± 0,07	± 0,000035

Такъ какъ всѣ измѣренія производились совершенно одинаково, то на основаніи чиселъ послѣдняго столбца таблицъ VI и VII-ой, можно сказать, что средняя вѣроятная относительная погрѣшность опредѣленія сопротивленій отдѣльныхъ катушекъ реостата № 4237 равна ± 0,00011, а реостата № 4491 — ± 0,00014, т. е. меньше 0,02% измѣряемой величины. Отклоненія обозначенныхъ на реостатахъ сопротивленій катушекъ отъ истинныхъ величинъ невелики: всѣ только въ десятыхъ доляхъ процента.

Въ нашихъ опытахъ изъ реостата № 4491 употреблялись только тысячи омовъ, и потому въ опредѣленіи сопротивленій k не было надобности. Что касается реостата № 4237, то и для него вычисленіе k прекращено съ k_7, потому что, начиная съ этихъ поръ величины k находятся уже на границѣ точности сравненія и, слѣдовательно, вычисляемыя на основаніи этихъ сравненій величины не заслуживаютъ довѣрія. Правильнѣе въ случаѣ надобности брать среднюю величину для k отъ k_1 до k_7. Тѣ же наблюденія, которыя могли бы служить для опредѣленія k, обращаются въ повѣрочныя:

Таблица. VIII.

Катушки.	Сопротивленіе.	Среднее ρ.	Разность Δ.	$\frac{\Delta}{\rho}$.	По сравненію съ катуш.
(2_1+5)	7,0001	6,9970	Δ=0,0006	0,000090	$[1_1+1_2+5]$
»	6,9940				
»	6,9970	6,9964			[2+5]
»	6,9958				
$(5+10_1)$	15,011	15,009	Δ=0,003	0,000200	$[\Sigma\ 2+10_1]$
»	15,007				
»	15,013	15,012			$[5+10_1]$
»	15,012				
(20+50)	69,971	69,943	Δ=0,004	0,000057	[20+50]
»	69,915				
»	69,978	69,947			$[10_1+10_2+50]$
»	69,915				
$(50+100_1)$	149,86	149,84	Δ=0,010	0,000067	$[50+100_1]$
»	149,83				
»	149,87	149,85			$[\Sigma\ 20+100_1]$
»	149,83				
(100_1+200)	299,76	299,73	Δ=0,03	0,00010	$[100_1+200]$
»	299,70				
»	299,77	299,70			$[100_2+200]$
»	299,64				
(200+500)	699,61	699,59	Δ=0,010	0,00002	[200+500]
»	699,57				
»	699,54	699,60			$[100_1+100_2+500]$
»	699,67				
$(500+1000_1)$	1499,1	1499,10	Δ=0,22	0,00015	$[\Sigma\ 200+1000_1]$
»	1499,2				
»	1498,97	1498,88			$[500+1000_1]$
»	1498,78				
(1000_1+2000)	2997,1	2996,95	Δ=1,4	0,0005	$[1000_2+2000]$
»	2996,8				
»	2997,3	2998,35			$[1000_1+2000]$
»	2999,4				
(2000+5000)	6998,2	6997,95	Δ=1,15	0,00016	[2000+5000]
»	6997,7				
»	6997,1	6996,8			$[1000_1+1000_2+5000]$
»	6996,5				

Какъ видимъ согласіе удовлетворительное.

Нахожденіе сопротивленій меньшихъ 1 было произведено такъ: принявъ временно, что $[0,1] = 0,1$, изъ отношенія $\frac{(0,1)}{[0,1]}$ по наблюденіямъ (I) ряда получено $(0,1) = 0,10103$, а изъ ряда (II) : $0,1 = 0,10099$; въ среднемъ $0,10101$ (отступленіе отъ средняго: $\pm 0,00002$). Далѣе изъ отношенія $\frac{(0,1)}{[0,2_1]}$ изъ рядовъ (I) и (II), найдено: $[0,2_1] = 0,19725$ ($\pm 0,00023$); эту величину (см. выше) нужно, однако, уменьшить въ 1,0020 разъ, и тогда получится: 0,19686 ($\pm 0,00023$). Далѣе по отношенію $\frac{(0,2_1)}{[0,2_1]}$ найдено $(0,2_1) = 0,19877$ ($\pm 0,00028$). Затѣмъ находится по отношеніямъ $\frac{(0,2_1)}{[0,2_2]}$ и $\frac{[0,2_2]}{(0,2_1)}$ величина $[0,2_2]=0,19660$ ($\pm 0,00023$). Замѣчая далѣе, что $[0,1+0,2_2]= [0,1] + [0,2_2] - \alpha$, а $[0,1 + 0,2_1] = [0,1] + [0,2_1] - \alpha - 2k_1$, по отношеніямъ $\frac{(\Sigma 0,2_1)}{[0,1 + 0,2_2]}$ и $\frac{(\Sigma 0,2)}{[\Sigma 0,2_1]}$ находится какъ среднее изъ двухъ рядовъ: $k_1=0,00048$. Точно также $[0,2+0,2_2]=[0,2_1]+[0,2_2]-\alpha-2k_2$; сравненіе съ $(\Sigma 0,2_1)$ даетъ среднюю величину изъ двухъ рядовъ $k_2 = 0,00044$. Зная величины α, k_1 и k_2 можно уже найти значеніе $[\Sigma 0,2_2] = [0,1] + [0,2_1] + [0,2_2] - 2\alpha - 2k_1 - 2k_2 = 0,49082$ ($\pm 0,00024$); отсюда находится $(0,5)$ по отношенію $\frac{(0,5)}{[\Sigma 0,2_2]}$; $[0,5]$ по отношенію $\frac{[0,5]}{(0,5)}$; k_3, найдя значеніе $[0,2_2 + 0,5] = [0,2_2] + [0,5] - \alpha - 2k_3$ и т. д., пока не достигнется до $[1_1]$ и $[1_2]$. Необходимо напомнить, что при опредѣленіи сопротивленій реостата № 4491, для сопротивленій реостата № 4237 берется среднее изъ обоихъ рядовъ, а при опредѣленіи сопротивленій реостата № 4237 для сопротивленій реостата № 4491 берутся отдѣльно сопротивленія, найденныя изъ ряда (I) и ряда (II) [1]. Результаты сопоставлены въ ниже приводимой табличкѣ, гдѣ второй столбецъ означаетъ величину сопротивленій реостата № 4237 данныхъ въ первомъ столбцѣ, при допущеніи, что $[0,1] = 0,1$; а послѣдній при допущеніи, что $[1_1]$ и $[1_2] = 1,0017$, т. е. даетъ значеніе въ легальныхъ омахъ.

[1]) Стр. 473 и 474.

Таблица IX.

Катушки.	Сопротив. приним. [0,1] = 0,1.	Среднее.	Отклоненіе отъ средняго.	Относительная величина отклоненія.	Сопротивл. въ легальн. омахъ.
[0,1]	0,1	0,1	—	—	0,10271
k_1	0,00056 0,00040	0,00048	—	—	0,00049
[$0,2_1$]	0,19709 0,19663	0,19686	± 0,00023	± 0,00120	0,20219
k_2	0,00039 0,00048	0,00044	—	—	0,00045
[$0,2_2$]	0,19675 0,19662	0,19660	± 0,00007	± 0,00035	0,20193
k_3	0,00080 0,00044	0,00062	—	—	0,00064
[0,5]	0,48890 0,48894	0,48892	± 0,00002	± 0,00004	0,50217
k_4	0,00052 0,00078	0,00060	—	—	0,00062
[1_1]	0,97521 0,97541	0,97531	± 0,00010	± 0,00010	1,0017
[1_2]	0,97521 0,97541	0,97531	± 0,00010	± 0,00010	
[Σ 0,5]	0,96612 0,96614	0,96613	± 0,00001	± 0,00001	0,99231

Вѣроятная средняя относительная погрѣшность отдѣльныхъ опредѣленій = ± 0,00038.

Такая же табличка получается и для реостата № 4491.

Напомню, что во всѣхъ приведенныхъ выше таблицахъ даны сопротивленія соотвѣтственныхъ катушекъ вмѣстѣ съ сопротивленіемъ толстыхъ соединительныхъ проволокъ съ амальгамированными концами, привинченныхъ къ реостатамъ, и пластинокъ на крышкахъ ихъ. Эти сопротивленія, какъ указано выше, равны для реостата № 4237 : 0,00453, а для реостата № 4491 : 0,00522 лег. омовъ.

Разсматривая всѣ вышеприведенныя таблицы, мы видимъ, что

разницы между отдѣльными наблюденіями вообще невелики, такъ что вѣроятныя относительныя погрѣшности среднихъ результатовъ не превосходятъ одной или нѣсколькихъ десятитысячныхъ долей; только для сопротивленій меньшихъ 0,5 ома отклоненія отъ средняго достигаютъ величины, почти 0,1% измѣряемой величины, но нужно имѣть въ виду, что абсолютныя величины этихъ отклоненій и для этихъ сопротивленій малы: наибольшая (для $(0,2_1)$) равна 0,00023 ома, и что вообще опредѣленіе малыхъ сопротивленій не можетъ быть точно, потому что уже самыя ничтожныя побочныя обстоятельства могутъ оказать вліяніе. Самое устройство реостатовъ не годится для сохраненія постоянства малыхъ сопротивленій: въ самомъ дѣлѣ, большая или меньшая чистота контакта съ ручкой или штепселей и то, на сколько крѣпко послѣдніе воткнуты, уже оказываетъ весьма замѣтное вліяніе на величину малыхъ сопротивленій. Такъ, наприм., при опредѣленіи сопротивленія 0,1Ω мною было найдено, что, если всѣ остальные штепсели неплотно втиснуты, это увеличиваетъ сопротивленіе 0,1 ома на 0,07 ома, т. е. чуть не въ два раза. Подобнымъ же образомъ Дорнъ [1]) нашелъ, что сопротивленіе каждаго штепселя въ зависимости отъ его чистоты измѣняется отъ 0,0006 до 0,0018 ома; только при самой тщательной чисткѣ пемзой и шлифовкѣ это сопротивленіе можетъ упасть до 0,00005—0,00027 омовъ. Для примѣра приведу еще слѣдующій опытъ: отношеніе сопротивленій $[1_1]$ реостата Сименса и Гальске № 4237 къ 1 ому реостата Карпантье № 2738 до чистки послѣдняго равно было 0,86862, а послѣ прочистки реостата Карпантье бензиномъ и суконкой 0,93274, т. е. вліяніе чистоты можетъ достигать почти до 0,07 ома; это составляетъ уже 7% измѣряемой величины сопротивленія катушки въ 1 омъ; только на катушки съ большимъ сопротивленіемъ, какъ 1000 или 5000 омовъ, какъ показали и опыты, вліяніе незамѣтно. Поэтому катушки съ малыми сопротивленіями слѣдуетъ помѣщать въ особые сосуды въ родѣ того, какъ это дѣлается для нормальныхъ омовъ, а не заключать ихъ въ одинъ общій ящикъ реостата съ пробками или ручкою.

Сравненіе $[1_1]$ и $[1_2]$ съ нормальнымъ омомъ фирмы Карпантье въ Парижѣ № 8 было произведено какъ по способу Уитстона, такъ и по способу Кэри-Фостера. Самый нормальный омъ, вѣрный при 14,6°, имѣетъ форму, принятую комиссіей Британской ассоціаціи

---

[1]) E. Dorn. l. c.

1865 года [1]), только мѣдный сосудъ имѣетъ простую цилиндрическую форму. Внутрь его былъ вставленъ термометръ, а онъ самъ былъ погруженъ въ воду. Вотъ протоколъ наблюденій по обыкновенному способу Уитстона:

Таблица X.

Сопротивленіе на концѣ 0.	Отсчеты шкалы мостика.	Сопротивленіе на концѣ 1000.	Гальванометрическій токъ.	Чувствительность	Примѣчаніе.
$[1_1]$—17,2°	504,9	1 Ω—14,6°	0	1 мм. мостика =23 мм. гальванометра.	Токъ около 0,05 амп.
»	504,9	»	»		
»	504,9	»	»		
»	504,9	»	»		
$[1_2]$	504,95	»	»		
»	504,90	»	»		
»	504,95	»	»		
»	504,95	»	»		
1 Ω—14,8°	504,5	$[1_2]$—17,3°	»		
»	504,5	»	»		
»	504,5	»	»		
»	504,5	»	»		
1 Ω—14,9°	504,5	$[1_1]$—17,3°	»		
»	504,5	»	»		
»	504,5	»	»		
»	504,5	»	»		
$[1_1]$—17,3°	504,95	1 Ω	»		
»	504,95	»	»		
»	504,95	»	»		
»	504,95	«	»		
1 Ω—15,0°	504,6	$[1_1]$—17,3°	+1	1 мм. мостика =21 мм. гальванометра.	
»	504,6	»	»		
»	504,6	»	»		
»	504,6	»	»		

Въ среднемъ температура нормальнаго ома 14°,8, а реостата Сименса № 4237—17°,25; а сопротивленіе $[1_1]_{17,25°} = 1,00075$ съ отклоненіемъ отъ средняго $\pm 0,000045$ и $[1_2]_{17,25°} = 1,0009 \pm 0$ [2]).

---

[1]) Mascart et Joubert. Leçons sur l'éctricité et le magnetisme. T. II p. 352.

[2]) При этомъ сопротивленія мостика $a = -2,7$; $b = +5,35$.

Принявъ, что температурный коэффиціентъ реостата (и норм. ома) = 0,000365 [1]), получаемъ:

$$[1_1]_{20} = 1{,}00184 \text{ лег. омовъ}$$
$$[1_2]_{20} = 1{,}00192 \text{ » »}$$

При сравненіи по способу Кэри-Фостера [2]), вмѣсто перестановки сопротивленій пользовались перекладываніемъ толстыхъ дугъ изъ мѣдной проволоки толщиною въ 6,7 мм.; длина короткихъ была 6 см., длинныхъ 14 см., сопротивленіе ихъ, поэтому (вычисленное) = 0,00003 и 0,00007 омовъ; ихъ сопротивленіемъ, а тѣмъ болѣе ихъ разностью можно было, поэтому, пренебречь. Прилагаемая табличка даетъ отсчеты мостика при 1 и 2 положеніи реостата и нормальнаго ома; каждый отсчетъ мостика есть результатъ двухъ наблюденій.

Таблица XI.

Сопротивленіе на концѣ 0.	Отсчетъ шкалы мостика.	Сопротивленіе на концѣ 1000.
1 Ω—14,6°	504,05	$[1_1]$—17,9°
»	504,15	$[1_2]$—17,9°
$[1_2]$	502,95	1 Ω
$[1_1]$—17,8°	503,05	$[1_2]$—14,7°

Температура какъ того, такъ и другого сравниваемаго сопротивленія измѣнилась всего на 0°,1, такъ что этимъ измѣненіемъ можно вполнѣ пренебречь и принять, что температура нормальнаго ома = = 14°,65 и реостата 17°,85. Разность $[1_1] - 1\Omega = 1$ мм. проволоки мостика, а $[1_2] - 1\Omega = 1{,}2$ мм. Оставалось опредѣлить значеніе 1 мм. проволоки мостика въ омахъ. Для этого опредѣлялось значеніе [0,1] реостата Сименса № 4237 тоже по методѣ Кэри-Фостера, причемъ по одну сторону помѣщалось сопротивленіе

---

[1]) См. ниже.

[2]) Glasebrook and Shaw. Practical Physics. II, p. 455. F. Kohlrausch. Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній. Переводъ Н. С. Дрентельна подъ редакціей И. И. Боргмана. Спб. 1891 p. 368.

[0,1] изъ реостата Сименса, а по другую дуга изъ толстой мѣдной проволоки, сопротивленіе которой было меньше 0,00003. Въ нѣкоторыхъ наблюденіяхъ вмѣсто этого было взято сопротивленіе соединительныхъ проволокъ реостата Сименса № 4491, равное сопротивленію 7,8 мм. проволоки мостика, или сравнивались между собою по методу Кэри-Фостера $[1_1 + 0{,}1]$ и 1Ω [1]).

Оказалось, что число мм. проволоки мостика, сопротивленіе которыхъ равно сопротивленію [0,1] при 20° равно 153,5 мм. ± 0,16 мм. Принявъ [0,1] = 0,10251 [2]), находимъ, что сопротивленіе 1 мм. мостика $= \frac{0{,}10251}{153{,}5} = 0{,}00067$ ома и такимъ образомъ

	При 17°,85	При 20°
$[1_1]$ =	1,00067	1,00145
$[1_2]$ =	1,00080.	1,00158

Такимъ образомъ:

По способу Уитстона . .	$[1_1]$ = 1,00184	$[1_2]$ = 1,00192	
По способу Кэри-Фостера	$[1_1]$ = 1,00145	$[1_2]$ = 1,00160	
Среднее	1,00165	1,00176	лег. ома
	± 0,00020	± 0,00015	» »

Въ виду того, что главнѣйшія измѣренія въ моей работѣ основываются на опредѣленіи отношеній между сопротивленіями реостатовъ №№ 4237 и 4491, было произведено еще опредѣленіе сопротивленій катушекъ этихъ реостатовъ по способу Кэри-Фостера, какъ описано выше, располагая опыты, также какъ и выше приведенные, по схемѣ проф. О. Д. Хвольсона.

Вспомогательныя сопротивленія (P и Q) изъ нейзильбера въ деревянныхъ коробкахъ.

---

[1]) Нужно помнить, что $[1_1 + 0{,}1] = [1_1] + [0{,}1] - \alpha$, гдѣ $\alpha = 6{,}8$ мм. проволоки мостика.

[2]) См. ниже.

Таблица XII [1]).

Реостатъ № 4237.	Реостатъ № 4491.	Отсчеты шкалы мостика. I полож.	II полож.	Гальванометрич. токъ.	Чувствительность.	Примѣчанія.
[0,1]	(α) [2])	431,65	575,85[3])	$3^1/_2$	1 мм. мостика=40 мм. гальв.	Темпер.= 16,15°. Токъ 0,1 амп.
[0,1]	(α)	235,4	381,4 [4])	$1^1/_2$		
$[0,2_1]$	(α)	356,75	648,5 [3])	$1^1/_2$		
$[0,2_2]$	(α)	357,1	648,25			
$[0,1+0,2_1]$	(α)	284,1	719,5		»	
$[0,1+0,2_2]$	(α)	283,55	720,05	$1^1/_2$	»	Темпер.= 17,2°.
$[0,1_1+0,2_2]$	(α)	283,8	719,65	$+^1/_2$	1 мм. мостика =40 мм. гальванометра.	Темпер.= 14,9°. Токъ=0,1 амп. $\frac{P}{Q}=1$
$[0,2_2]$	(0,2)	506,2	502,55			
$[0,2_1+0,2_2]$	»	358,65	646,45			
.						. . . . .
$[1_2]$	$(0,1+0,2_2+1_1)$	723,5	279,2	0	1 мм. мостика =35 мм. гальванометра.	Токъ 0,1 амп.
$[0,5+1_1]$	»	356,9	647,3			Токъ 0,2 амп.
$[0,5+1_2]$	»	356,1	648,2	$+^1/_2$		Темпер.= 17,4 [5])
$[0.2_2]$	$(0,2_1)$	506,2	502,6			
$[1_1+1_2]$	(2)	507,5	499,65	— 1	1 мм. мостика=15 мм· гальв.	Темпер.= 14,2°. Токъ около 0,1 амп..
$[\Sigma 0,5+1_2]$	»	513,8	493,3	$+^1/_2$		
[2]	»	504,6	502,5	0		
$[1_1+2]$	(1_1+2)	505,85	502,5			

и т. д. до [200] и обратно до [0,1] [6]).

[1]) Каждый отсчетъ мостика какъ въ этой, такъ и во всѣхъ слѣдующихъ таблицахъ, есть результатъ по меньшей мѣрѣ двухъ наблюденій. То обстоятельство, что при недостаточной точности калибровки проволоки мостика, мы пользовались здѣсь значительною длиною ея, не имѣетъ значенія, потому что, вообще говоря, по способу Кэри-Фостера опредѣлялась только разность между двумя близкими къ равенству сопротивленіями, составляющая небольшую только часть ихъ. Отсчеты приведены въ таблицахъ безъ поправокъ. Поправки въ табл. III гл. I.

[2]) (α)—сопротивленіе пластинокъ на крышкѣ со штепселями и соединительныхъ проволокъ. [3]) Когда $P=Q$. [4]) Когда $=P={}^1/_2\,Q$.

[5]) Хотя температура сильно измѣнилась: съ 14,9° на 17,4°, но какъ показываетъ сравненіе $[0,2_2]$ съ $(0,2_1)$ это не вліяетъ на результатъ.

[6]) Ср. табл. II настоящей главы.

Для опредѣленія сопротивленій соединительныхъ толстыхъ проволокъ съ амальгамированными концами реостатовъ Сименса и Гальске №№ 4237 и 4491 вмѣстѣ съ сопротивленіемъ мѣдныхъ пластинъ со штепселями на ихъ крышкахъ, т. е. тѣхъ сопротивленій, которыя обозначены [α] и (α), произведены были особые опыты. Въ прилагаемой таблицѣ знакомъ нуль (0) обозначено сопротивленіе мѣдной дуги=0,00003 Ω. По прежнему въ прямыя скобки [ ] заключены сопротивленія реостата № 4237, а въ круглыя ( ) реостата №4491.

Таблица XIII.

Сопротивле-леніе у конца 0.	Отсчеты шкалы мостика.	Сопротивле-ніе у конца 1000.	Гальвано метрическій токъ.	Чувстви-тельность.	Примѣчаніе.
0	388,0	(0,1)	$+1/2$		$\frac{P}{Q} = 1/2$ Темпер.= 14,3°.
(0,1)	231,2	0			
		$P \doteq Q$.			
0	580,95	(0,1)	0	1 мм. мостика =30 мм. гальванометра.	Токъ около 0,1 амп.
0	508,55	(α)			
»	508,3	» [1]			
[α]	501,0	0			
»	501,05	»			
»	»	» [2]			
[0,1]	427,5	0	1		
0	579,85	[0,1]	0		
»	507,75	[α]			
(α)	500,6	0			
(0,1)	426,4	0			
0	580,8	(0,1)			
0	508,4	(α)			
[α]	501,05	0			
[0,1]	427,3	0		1 мм. мостика =25 мм. гальванометра.	Температура 15,1.

[1]) Послѣ вынутія и вставленія вновь всѣхъ штепселей. Ясно, что при этомъ сопротивленіе уменьшилось.

[2]) Послѣ болѣе плотнаго завинчиванія зажимовъ, соединяющихъ катушки съ пластинками на крышкѣ. На сопротивленіе не оказываетъ вліянія.

Ходъ вычисленій, опуская подробности, слѣдующій: всѣ сопротивленія до 1 ома выражаются длиною проволоки мостика. Приведенные выше опыты (Табл. XIII) даютъ возможность найти $[\alpha]$ и (α), а именно $[\alpha] = 6{,}73$ мм., а $(\alpha) = 7{,}75$ мм. Наблюденія же табл. XII позволяютъ найти всѣ остальныя сопротивленія, причемъ расчеты ведутся также, какъ и выше, по методѣ проф. О. Д. Хвольсона; только, такъ какъ наблюденія производились при разныхъ температурахъ, необходимо вводить, гдѣ слѣдуетъ, надлежащія поправки на температуру, при чемъ температурные коэффиценты сопротивленій для обоихъ реостатовъ считались $= 0{,}00037$. Такимъ образомъ (таблица XII) находимъ, что $[0{,}1] - (\alpha) = 144{,}31$ или $[0{,}1] = 152{,}06$. Точно также было найдено: $[0{,}2_1] = 300{,}45$ и $[0{,}2_2] = 299{,}85$, и на основаніи того, что $[0{,}1 + 0{,}2_1] = [0{,}1] + [0{,}2_1] - \alpha - 2k_1$; а $[0{,}1 + 0{,}2_2] = [0{,}1] + [0{,}2_1] - \alpha$, найдено $k_1 = 0{,}83$. Чтобы связать эти числа съ дальнѣйшими была введена поправка на пониженіе температуры на $0^\circ{,}3$, т. е. вмѣсто приведенныхъ выше чиселъ были взяты: 152,04; 300,41 и 299,81, и тогда находимъ $(0{,}2_1)$ по сравненію съ $[0{,}2_2]$ равнымъ 303,47, а зная, что $[0{,}2_1 + 0{,}2_2] = [0{,}2_1] + [0{,}2_2] - \alpha - 2k_2$ по сравненію съ $(0{,}2_1)$, находимъ $k_2 = 0{,}65$ и т. д., пока не доходимъ до значеній $[1_1]$ и $[1_2]$ въ мм. проволоки мостика; принявъ же, что $[1_1] = [1_2] = 1{,}0017$, получаемъ всѣ сопротивленія меньшія 1 ома въ легальныхъ омахъ.

Вычисленіе сопротивленій бо́льшихъ одного ома ведено совершенно такъ же, какъ выше, при сравненіи по простому способу Уитстона; а именно, принявъ, что $[1_1] = [1_2] = 1{,}0017$ и опредѣливъ предварительно значеніе одного миллиметра проволоки мостика при помощи измѣренія $[0{,}1]$, опредѣлено значеніе (2), затѣмъ сравненіемъ $[1_1 + 1_2] = [1_1] + [1_2] - \alpha - 2k_5$ съ $[\Sigma 0{,}5 + 1_2] = [\Sigma 0{,}5] + [1_2] - \alpha$ опредѣлено k_3 потомъ $[2]$; k_6 по сравненію $[1_1 + 2] = [1_1] + [2] - \alpha$ и $[1_2 + 2] = [1_2] + [2] - \alpha - 2k_6$ и т. д. Для примѣра привожу результаты опредѣленія тѣхъ сопротивленій реостата № 4491, для которыхъ имѣется болѣе 2-хъ наблюденій:

Таблица XIV.

Реостатъ Сименса и Гальске № 4491 при 20° Ц.

Катушки.	Сопротивленіе въ лег. омахъ.	Среднее.	Вѣроятныя погрѣшн.	Относител. вѣроят. погрѣшности.	При помощи катушекъ.
2	2,0026 2,0024 2,0024	2,0025	± 0,000067	± 0,000038	[Σ0,5+1_2] [2] [Σ0,5+1_2]
5	5,0017 5,0040 4,9977	5,0011	± 0,0012	± 0,00024	[Σ2] [5] [Σ2]
10_2	10,0148 10,0149 40,0136	10,0144	± 0,00028	± 0,000028	[10_1] [10_2] [Σ5]
20	20,0026 20,0049 20,0033 20,0026	20,0033	± 0,00036	± 0,000018	[Σ5+10_2] [10_1+10_2] [20] [Σ5+10_2]
50	49,952 49,955 49.961 49,950	49,955	± 0,0016	± 0,000032	[Σ20] » [50] [Σ20]
100_2	99,95 99,88 99,87	99,90	± 0,017	± 0,00017	[100_1] [100_2] [Σ50]
200	199,78 199,77 199,94 199,76	199,81	± 0,028	± 0,00014	[$\Sigma 100_1$] [100_1+100_2] [200,1] [Σ50+100_2]

Кромѣ того, приведенныя выше наблюденія даютъ матеріалъ для слѣдующихъ повѣрочныхъ сравненій:

Таблица XV.

Сопротивленіе.	Наблюден. величины въ мм. проволоки мостика: ρ.	Вычисленныя значенія.	Разность Δ	$\frac{\Delta}{\rho}$
$[\Sigma 0,2_2]$	735,64	735,93	+0,29	+0,00039
$[0,2_1+0,5]$	1038,60	1038,16	—0,44	—0,00040
$[0,1+0,2_1+0,5]$	1182,33	1181,64	—0,69	—0,00060
$[0,1+0,2_2+0,5]$	1181,63	1181,53	—0,10	—0,00009
$[\Sigma 0,5]$	1471,98	1471,61	—0,37	—0,00024
$[0,5+1_1]$	2222,37	2222,70	+0,33	+0,00015
$[0,5+1_2]$	2224,07	2224,35	+0,28	+0,00013
$(0,2_1)-[0,2_2]$				
въ началѣ	3,70		0,05	0,00017
въ концѣ	3,65			

Подобнымъ же образомъ:

Таблица XVI.

Сопротивленія.	По сравненію съ сопротивленіями.	Сопротивл. въ лег. омахъ. ρ	Разности Δ	$\frac{\Delta}{\rho}$
(20+50)	[20+50]	69,965	0,007	0,00010
»	$[10_1+10_2+50]$	69,958		
$(50+100_1)$	$[50+100_1]$	149,85	0,03	0,00020
»	$[\Sigma 20+100_1]$	149,82		
(200)—[200]		— 0,07	0,03	0,00015 [1]
»		— 0,04		
(100_1+200)	$[100_1+200]$	299,67	0,01	0,00003
»	$[100_2+200]$	299,68		
(200+500)	[200+500]	699,67	0,04	0,00006
»	$[100_1+100_2+500]$	699,63		
$[100_1]-(100_1)$		0,04	0,01	0,00010
»		0,03		
$[10_1]-(10_1)$		— 0,029	0,001	0,00010
»		— 0,028		

и другія.

[1]) По отношенію къ 200 омамъ.

Разсмотрѣніе всѣхъ таблицъ показываетъ, что вообще, какъ это уже указано выше, погрѣшности опредѣленія сопротивленій катушекъ реостатовъ № 4237 и 4491 въ большинствѣ случаевъ не превосходятъ 0,01°/₀—0,02°/₀ и только для сопротивленій малыхъ, какъ 0,1 и 0,2 ома, эта погрѣшность достигаетъ величины почти 0,3°/₀. Причины этому вполнѣ понятны и указаны выше [1]). При этомъ оказывается, что погрѣшности опредѣленій, какъ по простому способу Уитстона, такъ и по способу Кэри Фостера одного порядка, при условіи, что по первому способу ведутся двойныя (двустороннія) наблюденія, т. е. съ перестановкою сравниваемыхъ сопротивленій. Способъ Кэри-Фостера имѣетъ только то преимущество, что не требуетъ опредѣленія сопротивленій побочныхъ вѣтвей *a* и *b*.

Сопоставимъ теперь результаты опредѣленій по обоимъ способамъ.

Таблица XVII.

Реостатъ Сименса и Гальске № 4237 при 20° Ц.

Катушки.	Уитстонъ лег. омы.	Кэри-Фостеръ лег. омы.	Разность Δ	$\frac{\Delta}{\rho}$	Среднее лег. омы.	Среднее межд. омы.
0,1	0,10271	0,10245	+ 0,00026	+ 0,00260	0,10258	0,10229
$0,2_1$	0,20219	0,20243	— 0,00024	— 0,00120	0,20231	0,20174
$0,2_2$	0,20193	0,20203	— 0,00010	+ 0,00050	0,20198	0,20141
0,5	0,50217	0,50159	+ 0,00058	+ 0,00120	0,50188	0,50046
Σ 0,5	0,99231	0,99180	+ 0,00051	+ 0,00051	0,99205	0,98924
1_1	1,00165	1,0017	— 0,00005	— 0,00005	1,0017	0,9989
1_2	1,00175	1,0017	+ 0,00005	+ 0,00005	1,0017	0,9989
2	2,0016	2,0012	+ 0,0004	+ 0,00020	2,0014	1,9957
5	4,9980	4,9976	+ 0,0004	+ 0,00008	4,9978	4,9837
10_1	9,9909	9,9884	+ 0,0025	+ 0,00025	9,9897	9,9614
10_2	9,9951	9,9915	+ 0,0036	+ 0,00036	9,9933	9,9650

[1]) Стр. 481.

Катушки.	Уитстонъ лег. омы.	Кэри-Фостеръ лег. омы.	Разность Δ	$\frac{\Delta}{\rho}$	Среднее лег. омы.	Среднее межд. омы.
20	19,983	19,978	+ 0,005	+ 0,00025	19,980	19,923
50	49,979	49,975	+ 0,004	+ 0,00008	49,977	49,836
100_1	99,95	99,93	+ 0,02	+ 0,00020	99,94	99,66
100_2	99,97	99,94	+ 0,03	+ 0,00030	99,95	99,67
200	199,72	—	—	—	199,72	199,15
500	498,98	—	—	—	498,98	497,57
1000_1	997,69	—	—	—	997,69	994,87
1000_2	997,61	—	—	—	997,61	994,79
2000	1995,0	—	—	—	1995,0	1989,4
5000	4991,2	—	—	—	4991,2	4977,1
Σ5000	9980,2	—	—	—	9980,2	9952,0

Сопротивленія даны вмѣстѣ съ сопротивленіемъ соединительныхъ проволокъ—α. Къ этому присоединяется еще табличка сопротивленій k и α.

Таблица XVIII.

Сопротивленіе.	По способу Уитстона въ лег. омахъ.	По способу Кэри-Фостера въ лег. омахъ.	Среднее.
α	—	0,00453	0,00453
k_1	0,00048	56	52
k_2	44	44	44
k_3	62	59	60
k_4	60	59	60
k_5	40	80	60
k_6	65	40	53
k_7	—	60	60
k_8	—	65	65

Въ среднемъ $k = 0,00057 \pm 0,000055$.

*

Подобная же XVII-ой таблица и для реостата № 4491.

Изъ этихъ таблицъ можно видѣть, что разности между сопротивленіями, опредѣленными по способу Уитстона и Кэри-Фостера, въ большинствѣ случаевъ не превосходятъ 2 десятитысячныхъ долей измѣряемыхъ величинъ, кромѣ сопротивленій меньшихъ 1 ома.

Въ послѣднемъ столбцѣ приведенныхъ выше таблицъ даны значенія катушекъ реостатовъ въ международныхъ омахъ, при чемъ за международный омъ принято сопротивленіе столба ртути при 0° 1 кв. мм. поперечнаго сѣченія и длинѣ 106,30 см. По вычисленіямъ Дорна [1], на основаніи всѣхъ имѣющихся опредѣленій истиннаго ома эта длина равна 106,289 ± 0,024 см.; позднѣе, однако, Ледюкъ [2], на основаніи весьма тщательныхъ опытовъ Виллемье, произведенныхъ подъ руководствомъ Липпманна, нашелъ ее равною 106,32±0,0005; на этомъ основаніи принятое выше число 106,30 можно считать наиболѣе правильнымъ, и оно было принято на Международномъ Конгрессѣ въ Чикаго въ 1893 году [3].

Сопротивленія реостата Карпантье № 2738 были сравнены непосредственно съ соотвѣтственными сопротивленіями реостата Сименса и Гальске № 4237 по простому способу Уитстона.

---

[1]) E. Dorn. «Ueber den wahrscheinlichsten Werth des Ohm nach den bisherigen Messungen». Vorshläge zu gesetzlichen Bestimmungen über elektrische Maaseinheiten entworfen durch das Curatorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstallt. Beiheft zur Zeitchrift für Instrumentenkunde. 1893, p. 86. Проф. И. И. Боргманъ. Основанія ученія объ электрическихъ и магнитныхъ явленіяхъ. Ч. I, 1893, p. 353.

[2]) A. Leduc. Sur la valeur de l'ohm théorique. C. R. 118, 1894, p. 1246—1249.

[3]) Ch. Ed. Guillaume. Les unités de mesure. Rapports présentés aux Congrès International de physique à Paris en 1900. T. I, 1900, p. 84.

Таблица XIX.

Реостатъ Карпантье № 2738 при 20° Ц.

Сопротивленіе.	Легальн. омовъ.	Среднее.	Отклоненіе отъ средняго.	Относительн. величина отклоненій $\frac{\Delta}{\rho}$	Межд. омовъ.
1000	999,25 999,53	999,40	± 0,15	± 0,00015	996,60
2000	1999,7 1999,2	1999,45	± 0,25	± 0,00013	1993,9
3000	2999,75 2999,65	2999,70	± 0,05	± 0,00002	2991,15
4000	3999,7 3998,8	3999,25	± 0,45	± 0,00011	3988,0
5000	5002,00 5001,08	5001,55	± 0,45	± 0,00009	4987,55
6000	6001,8 6001,6	6001,7	± 0,10	± 0,00002	5984,9
7000	7001,25 7001,05	7001,15	± 0,10	± 0,00002	6981,45
8000	8001,2 8001,0	8001,1	± 0,10	± 0,00001	7978,7
9000	9000,95 9000,75	9000,85	± 0,10	± 0,00001	8975,65
10000	10002,7 10003,0 10006,3 10004,1	10004,0	± 1,2	± 0,00012	9976,0

Здѣсь большинство отступленій только въ стотысячныхъ доляхъ измѣряемой величины, и только одно достигаетъ до 0,015°/₀ (для 1000). Средняя вѣроятная относительная погрѣшность отдѣльныхъ опредѣленій = ± 0.00008. Отсюда заключаемъ, что сравнительно малая точность опредѣленій сопротивленій реостатовъ Сименса и Гальске обусловливается исключительно несовершенствомъ ихъ устройства, т. е. непостоянствомъ сопротивленія штепселей и присутствіемъ проволокъ k, благодаря которому происходятъ развѣтвленія тока гораздо болѣе сложная, чѣмъ принято нами выше.

(Продолженіе слѣдуетъ).

Выводъ характеристическаго уравненія по коэффиціентамъ кубическаго расширенія и сжатія тѣла.

П. В. Котурницкаго.

Если α — коэф. куб. расш. при повышеніи t и β — коэф. куб. сжатія при повышеніи p, то

$$\alpha = \frac{1}{v}\,\frac{\partial v}{\partial t};\ \beta = -\frac{1}{v}\,\frac{\partial v}{\partial p}.$$

Если для данной фазы тѣла существуетъ характеристическое уравненіе вида $v = f(t, p)$, то неизбѣжно

$$dv = \frac{\partial v}{\partial t}\,dt + \frac{\partial v}{\partial p}\,dp,$$

или

$$\frac{dv}{v} = \alpha dt - \beta dp,$$

при чемъ

$$\frac{\partial \alpha}{\partial p} = -\frac{\partial \beta}{\partial t}.$$

Послѣднимъ уравненіемъ устанавливается общая теоретическая зависимость между коэффиціентами α и β.

Отсюда уравненіе:

$$\text{log. nat. } v = \int(\alpha dt - \beta dp) + C,$$

гдѣ C есть постоянная интегрированія, доставитъ характеристическое уравненіе даннаго тѣла въ данной его фазѣ (твердой, жидкой, газообразной), если извѣстны будутъ: $\alpha = \psi(t, p)$ и $\beta = \psi(t, p)$.

Уравненіе идеальныхъ газовъ:

$$pv = RT$$

даетъ $\alpha = \dfrac{1}{T}$ и $\beta = \dfrac{1}{p}$.

Я пробовалъ воспользоваться данными изъ опытовъ Amagat и и проч. для опредѣленія характеристическаго уравненія *воды* по общему уравненію.

$$\frac{dv}{v} = \alpha dt - \beta dp.$$

Какъ извѣстно, для воды Amagat нашелъ значенія α въ предѣлахъ 0°—100° и давленій $1^{at.}$ — $1000^{at.}$, а также для $\beta_1 = 10333\beta$ имъ найдены значенія въ предѣлахъ $1^{at.}$ — $3000^{at.}$, при обыкновенной температурѣ. Кромѣ того для воды имѣются для $\beta_1 = 10333\beta$ данныя изъ опытовъ Авенаріуса, Pagliani, Vicentini, Grimaldi въ предѣлахъ темп. 0° — 100°, при p — $1^{at.}$. Эти данныя обнаруживаютъ, что какъ α, такъ и β для воды суть функціи t и p. Мнѣ однако не удалось выразить зависимость для α отъ t и p какою-либо эмпирическою формулою, и поэтому пришлось ограничиться болѣе грубымъ приближеніемъ, *допустивъ независимость* α *отъ* p въ предѣлахъ темп. 10° — 100°, которыми я вынужденъ былъ ограничиться при составленіи уравненія для воды. По даннымъ Amagat мною приближенно принято для воды:

$$10^6\alpha = 0{,}588t + 149.$$

Такъ какъ $\frac{\partial\beta}{\partial t} = -\frac{\partial\alpha}{\partial p}$, а для воды по принятой мною формулѣ $\frac{\partial\alpha}{\partial p} = 0$, то пришлось неизбѣжно *допустить* также *независимость* β *отъ* t, что по даннымъ Авенаріуса, Pagliani и пр. приблизительно вѣрно, ибо, въ предѣлахъ 10° — 100°, значеніе $10^6\beta_1$ измѣняется отъ 48 до 43, тогда какъ для давленій $1^{at.}$ — $3000^{at.}$ значеніе $10^6\beta_1$ измѣняется по Amagat отъ 47,5 до 26,1, чему соотвѣтствуетъ приближенная формула:

$$10^6\beta_1 = 48 - \frac{p}{125}, \text{ гдѣ } p \text{ въ атм.}$$

Тогда характеристическое уравненіе для воды будетъ:

$$10^6 \log.\,\text{nat.}\left(\frac{v}{v_0}\right) = (0{,}294t + 149)t - \left(48 - \frac{p}{250}\right)p + 48,$$

гдѣ v_0 есть значеніе v при 0° и $1^{at.}$. Но для всякой жидкости можно приблизительно принять:

$$\log.\,\text{nat.}\left(\frac{v}{v_0}\right) = \log.\,\text{nat.}\left(1 + \frac{v-v_0}{v_0}\right) = \frac{v-v_0}{v_0},$$

вслѣдствіе чего для воды, въ предѣлахъ 10° — 100°, можно окончательно принять слѣдующее характеристическое уравненіе:

$$\frac{v-v_0}{v_0}\cdot 10^6 = (0{,}294t + 149)t - \left(48 - \frac{p}{250}\right)p + 48,$$

гдѣ t — температура по Цельзію, а p — давленіе въ атмосферахъ.

Спб. 14 октября 1902 г.

Разсчетъ работы для опытовъ JOULE'я надъ тренiемъ жидкостей.

П. В. Котурницкаго.

Б—барабанъ.

q_1=вѣсъ единицы длины одного изъ шнуровъ, наматываемыхъ на барабанъ.

v_1—скорость движенiя этихъ шнуровъ.

q_2 — вѣсъ единицы длины каждаго изъ грузовыхъ шнуровъ ихъ 4).

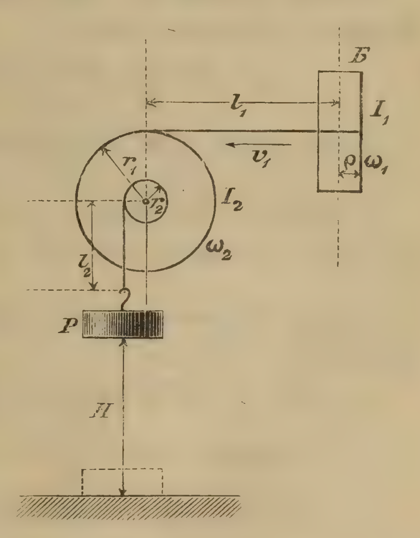
v — ихъ скорость движенiя, одинаковая со скоростью движенiя грузовъ P и P_1.

I — моментъ инерцiи, ω— угловая скорость оси съ лопатками.

I_1, ω_1 — тоже для отъемной части: барабана и проч. Здѣсь $\omega_1 = \omega$.

I_2,ω_2—тоже для ролика r_1 и пр.

I_3, ω_3—тоже для одного изъ антифрикцiонныхъ колесъ.



1) *Отъ начала до конца паденiя грузовъ.*

Работа вѣса:

$$+(P+P_1)\,H$$
$$+4q_2\left(l_2+\frac{H}{2}\right)H.$$

Работа, расходуемая на сообщенiе скорости:

$$-(P+P_1)\frac{v^2}{2g}-4q_2(l_2+H)\frac{v^2}{2g}-2q_1\left(l_1+\frac{r_1}{r_2}H\right)\frac{v_1^2}{2g}-$$
$$-(I+I_1)\frac{\omega^2}{2}-2I_2\frac{\omega_2^2}{2}-8I_3\frac{\omega_3^2}{2}.$$

Работа, расходуемая на преодолѣніе сопротивленія воздуха:

$$-R.$$

Работа на преодолѣніе треній и проч.

$$-Z.$$

2) *Отъ конца паденія грузовъ до прекращенія вращенія оси съ лопатками.*

Въ то мгновеніе, когда прекратится дѣйствіе шнуровъ, сматывающихся съ оси барабана, *напряженіе* матеріала этихъ шнуровъ, а слѣдовательно и ихъ *относительное удлиненіе* будутъ равны нулю; въ это мгновеніе ролики r_1 могутъ имѣть угловую скорость ω_2', отличную отъ ω_2, и относительное удлиненіе ϑ_2' грузовыхъ шнуровъ можетъ отличаться отъ удлиненій ϑ_2 и ϑ_1 для грузовыхъ и барабанныхъ шнуровъ при дѣйствіи на нихъ груза P.

Поэтому работа отъ сокращенія длины шнуровъ, передаваемая на ось съ лопатками, будетъ:

$$+\,4\,\frac{P\vartheta_2\,(l_2+H)}{2}\left[1-\left(\frac{\vartheta_2'}{\vartheta_2}\right)^2\right]+2P\,\frac{r_2}{r_1}\,\frac{\delta_1 l_1}{2}\;.$$

Работа живой силы, передаваемая на ту же ось:

$$+\,4q_2\,(l_2+H)\,\frac{v_2-(\omega'_2 r_2)^2}{2g}+2q_1 l_1\,\frac{v_1^2}{2g}+(I+I_1)\,\frac{\omega^2}{2}+$$
$$+\,2\,I_2\,\frac{\omega^2_2-(\omega'_2)^2}{2}+8I_3\,\frac{\omega^2_3-(\omega'_3)^2}{2}\;.$$

Такимъ образомъ полная работа, передаваемая на ось съ лопатками:

$$(P+P_1)\,H+4q_2\left(l_2+\frac{H}{2}\right)H-(P+P_1)\,\frac{v^2}{2g}-$$
$$-\,4q_2\,(l_2+H)\,\frac{(\omega'_2 r_2)^2}{2g}-2q_1\,\frac{r_1}{r_2}\,H\,\frac{v_1^2}{2g}-2\,I_2\,\frac{(\omega'_2)^2}{2}-$$
$$-\,8\,I_3\,\frac{(\omega'_3)^2}{2}-R-Z\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;(A).$$

4) *Опредѣленіе работы Z* при помощи добавочнаго груза p, съ разъединеніемъ оси съ лопатками отъ барабана.

Работа вѣса:

$$+\,pH.$$

Работа на сообщеніе скорости:

$$-(p+P+P_1)\,\frac{v^2}{2g}-4q_2\,(l_2+H)\,\frac{v^2}{2g}-2q_1\left(l_1+\frac{r_1}{r_2}\,H\right)\frac{v^2_1}{2g}-$$
$$-\,I_1\,\frac{\omega^2}{2}-2I_2\,\frac{\omega^2_2}{2}-8I_3\,\frac{\omega^2_3}{2}\;.$$

Работа сопротивленія воздуха:

$$- R.$$

Отсюда:

$$Z = pH - (p + P + P_1)\frac{v^2}{2g} - 4q_2(l_2 + H)\frac{v^2}{2g} -$$
$$- 2q_1\left(l_1 + \frac{r_1}{r_2}H\right)\frac{v_1^2}{2g} - I_1\frac{\omega^2}{2} - 2I_2\frac{\omega_2^2}{2} - 8I_3\frac{\omega_3^2}{2} - R.$$

Вставляя Z въ формулу (A), находимъ, что *работа, расходуемая на треніе въ калориметрѣ*, равна:

$$(P + P_1)H + 4q_2\left(l_2 + \frac{H}{2}\right)H - p\left(H - \frac{v^2}{2g}\right) +$$
$$+ 4q_2(l_2 + H)\frac{v^2 - (\omega'_2 r_2)^2}{2g} + 2q_1 l_1\frac{v_1^2}{2g} + I_1\frac{\omega^2}{2} +$$
$$+ I_2[\omega_2^2 - (\omega'_2)^2] + 4I_3[\omega_3^2 - (\omega'_3)^2] +$$
$$+ 2P\vartheta_2(l_2 + H)\left[1 - \left(\frac{\vartheta'_2}{\vartheta_2}\right)^2\right] + P\frac{r_2}{r_1}\delta_1 l_1 .$$

Существенно здѣсь отсутствіе члена:

$$-(P + P_1)h, \text{ гдѣ } h = \frac{v^2}{2g}\cdot$$

Въ одномъ изъ опытовъ $\frac{h}{H} = 0{,}0012$, и если принять 424 kgm. за окончательный разультатъ, то отбрасываніе члена $(P + P_1)\,h$ отразится на результатѣ такъ, что къ цифрѣ 424 прибавится $424.0{,}0012 = 0{,}5088$.

Какъ видно, эта поправка довольно мала.

Остальныя поправки не могутъ быть опредѣлены за отсутствіемъ необходимыхъ данныхъ для ихъ вычисленія.

ПРОТОКОЛЪ

208 (258)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

8-го октября 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуетъ 43 члена.

1) Предсѣдатель объявляетъ кандидатовъ совѣта на должности, имѣющія быть вакантными съ января 1903 г. (§§ 7, 8 и 9 Правилъ Отдѣленія) и предлагаетъ присутствующимъ закрытою подачею голосовъ присоединить своихъ кандидатовъ на тѣ же должности (§ 9 Правилъ Отдѣленія).

Выбываютъ къ 1-му января 1903 г.: предс. Н. А. Гезехусъ, дѣлопроизв. В. К. Лебединскій; членъ совѣта (городской) А. С. Поповъ; членъ совѣта (иногородный) Н. А. Умовъ; членъ Совѣта Общества М. А. Рыкачевъ.

Кондидаты совѣта: тов. предсѣд. Д. К. Бобылевъ; тов. дѣлопроизв. А. А. Добіашъ; членъ совѣта (городской) А. И. Воейковъ; чл. совѣта (иногородн.) А. С. Степановъ; чл. совѣта О-ва П. В. Котурницкій.

2) По предложенію предсѣдателя библіотекарь Отдѣленія читаетъ правила пользованія библіотекой Отдѣленія, утвержденныя совѣтомъ (§ 15 Правилъ Отд.). См. приложеніе къ протоколу.

Въ настоящемъ году библіотека открыта по понедѣльникамъ съ 10 до $1^1/_2$ ч.; четвергамъ 10—$12^1/_2$ ч.; средамъ, пятницамъ и субботамъ съ 10—$4^1/_2$ ч.

3) Дѣлопроизводитель сообщаетъ о желаніи вступить въ члены Отдѣленія слѣдующихъ лицъ: Ѳаддея Яковлевича Юхницкаго, преподавателя Военной Электротехнической школы (рекомендуютъ: А. С. Поповъ, В. К. Лебединскій, В. Ф. Миткевичъ); Александра Николаевича Бажина, преподавателя гимназіи Имп. Человѣколюб. О-ва

(рекомендуютъ: Ф. Н. Индриксонъ, В. В. Лермантовъ, А. И. Мазюкевичъ).

4) Дѣлопроизводитель сообщаетъ названія книгъ, поступившихъ въ библіотеку Отдѣленія.

5) А. А. Петровскій дѣлаетъ сообщеніе: «Объ измѣреніи самоиндукціи при помощи поющей вольтовой дуги».

Замѣчаніи дѣлаютъ В. К. Лебединскій, Ѳ. Ѳ. Петрушевскій.

6) Е. Л. Коринескій дѣлаетъ сообщеніе: «Объ устройствѣ катушки Румкорфа».

Замѣчанія дѣлаютъ И. И. Боргманъ, А. С. Поповъ, Н. Г. Егоровъ, Н. А. Гезехусъ.

7) О. Д. Хвольсонъ дѣлаетъ сообщеніе: «О приборѣ Вуда для показанія аномальной дисперсіи и о нѣкоторыхъ новыхъ работахъ по сему вопросу».

Предсѣдатель благодаритъ докладчика за блестящій починъ научныхъ обзоровъ на засѣданіяхъ Отдѣленія.

Присутствующіе выражаютъ свое одобреніе аплодисментами.

В. К. Лебединскій, по поводу сообщенія О. Д. Хвольсона, дѣлаетъ замѣчанія относительно теоріи Юліуса.

8) О. Д. Хвольсонъ демонстрируетъ приборъ Вуда.

9) Объявляются кандидаты членовъ Отдѣленія:

Изъ числа присутствующихъ 9 членовъ представляютъ слѣдующихъ своихъ кандидатовъ:

Тов. предсѣд.: И. И. Боргманъ, О. Д. Хвольсонъ, П. П. Фанъ-деръ-Флитъ.

Тов. дѣлопроизвод.: Ѳ. Н. Индриксонъ.

Чл. совѣта (городской): Д. К. Бобылевъ, А. Л. Корольковъ, О. Д. Хвольсонъ, С. Я. Терешинъ.

Чл. совѣта Общества: Л. Г. Богаевскій, С. Я. Терешинъ.

10) Въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

J. Borgmann. Ueber die Wirkung eines Magnetfeldes auf das Leuchten eines verdünnten Gases rings um einen Draht, welcher an einen Jnduktorpol angeschlossen ist (оттискъ изъ Physik. Zeitschrift. 3 Iahrg. № 19).

J. Borgmann. Das Leüchten eines verdünnten Gases in einer Röhre rings um zwei der Röhrenachse parallel gezogene und an eienen Jnduktorpol angeschlossene Drähte (оттискъ изъ Physik. Zeitschrift. 3 Jahrg. № 24).

А. Л. Гершунъ. Методъ полосъ (Schlierenmethode) Теплера и его примѣненія (Физ.-Математ. Ежегодникъ, № 2, 1902 г.).

Ѳ. Н. Индриксонъ. Съѣздъ преподавателей физики С.-Петерб. Учебнаго Округа 2—10 янв. 1902 г. (Отт. изъ «Физич. Обозр.» 3 т. 1902).

Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mésures, t. XII, 1902.

Труды бюро по энтомологіи, томъ III, № 6. Луговой мотылекъ, С. А. Мокржецкаго.

ПРИЛОЖЕНІЕ.

Правила пользованія библіотекой Физич. Отд. Р. Ф.-Х. Общества.

1) Съ 1 сентября по 1 мая учебнаго года библіотека Отдѣленія Физики Р. Ф.-Х. О. открыта членамъ для чтенія и обмѣна книгъ и журналовъ въ дни назначаемые на первомъ осеннемъ засѣданіи Совѣта Отдѣленія по соглашенію съ библіотекаремъ.

2) О пользованіи библіотекой въ вакаціонное время дѣлается постановленіе въ майскомъ собраніи Совѣта Отдѣленія.

3) Гг. члены не могутъ имѣть на дому болѣе пяти книгъ или томовъ журналовъ одновременно.

4) Если имѣется нѣсколько требованій на одну и ту же книгу или журналъ, таковые выдаются въ порядкѣ поступленія заявленій.

5) Словари, справочные книги, непереплетенныя брошюры и послѣдніи выпуски журналовъ изъ библіотеки не выдаются, но предоставляются для прочтенія въ самой библіотекѣ.

6) При полученіи книги или журнала въ библіотекѣ остается квитанція за собственноручной подписью члена, взявшаго книгу.

7) Книги и переплетенные журналы выдаются на срокъ не болѣе одного мѣсяца. Если за это время въ библіотеку не поступитъ требованій на взятую книгу или журналъ, то пользованіе ими можетъ быть продолжено еще на мѣсяцъ, но не болѣе.

Брошюры и непереплетенные выпуски журналовъ выдаются на срокъ не болѣе одной недѣли.

8) Лица, удержавшія книги или журналы долѣе означенныхъ сроковъ, теряютъ право пользованія биліотекой впредь до возвращенія взятыхъ книгъ.

9) За порчу или утрату книгъ отвѣчаютъ Гг. члены, ихъ взявшіе, за счетъ которыхъ книга исправляется или вновь пріобрѣтается.

10) Къ 1 мая книги и журналы обязательно возвращаются въ библіотеку для послѣдней провѣрки наличнаго имущества библіотеки.

10) Студенты могутъ получать изъ библіотеки Отдѣленія книги и журналы за поручительствомъ представителей педагогическаго персонала Физическаго Института, состоящихъ въ то же время членами Отдѣленія, при соблюденіи слѣдующихъ условій:

a) Взятая книга должна быть возвращена, если она потребуется кѣмъ-либо изъ членовъ Отдѣленія;

b) Сроки пользованія книгами и журналами остаются для студентовъ тѣ же. Студенты, не возвратившіе къ сроку взятые книги и журналы, лишаются права пользованія библіотекой.

c) На лѣто студентамъ книги не выдаются.

Согласно постановленію Совѣта 15 сентября 1902, *оттиски* этихъ правилъ должны быть разосланы гг. членамъ Отдѣленія.

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Случайное двойное преломленіе свѣта въ жидкостяхъ.

Проф. Г. Г. Де Метцъ.

Обзоръ, доложенный секціи физики на XI съѣздѣ русскихъ естествоиспытателей и врачей въ С.-Петербургѣ 22 декабря 1901 г.

Мм. гг.

Я уже однажды имѣлъ случай заниматься явленіями временнаго двойного лучепреломленія въ жидкостяхъ и теперь, послѣ долгаго перерыва, вновь возвращаюсь къ нимъ. Въ этомъ обзорѣ я намѣренъ изложить не только уже извѣстныя работы, но также и новыя изслѣдованія, которыя я спеціально предпринялъ, чтобы освѣтить нѣкоторыя темныя мѣста разсматриваемаго вопроса. Мнѣ кажется, что, благодаря этому, отнынѣ можно будетъ соединить въ одно цѣлое такіе два класса явленій, которые до сихъ поръ оставались всегда и фактически, и логически раздѣльными. Такимъ образомъ, открывается болѣе обширное поле для сужденія о свойствахъ жидкаго тѣла, которыя пока еще такъ мало извѣстны. Я ограничиваю содержаніе своего обзора только жидкостями, студенями и растворами и совершенно не касаюсь твердыхъ тѣлъ, изотропныхъ или кристаллическихъ, съ двойнымъ преломленіемъ свѣта, въ которыхъ можно съ успѣхомъ познакомиться по классическимъ работамъ G. Wertheim'a [1]), Macé de Lépinay [2]), Sacerdote'a [3]) и Pockels'a [4]). Избравъ предметомъ своего обзора двойное лучепреломленіе въ жидкостяхъ, я считаю необходимымъ развить свою тему съ возмож-

---

[1]) Wertheim. Annales de Chemie et de Physique. T. 40, p. 156, 1854.

[2]) Macé de Lépinay. Annales de Chimie et de Physique. T. 19, p. 1, 1880.

[3]) Sacerdote. Annales de Chimie et de Physique. T. 20, p. 289, 1900.

[4]) Pockels, F. Wied. Ann., Bd. 37, p. p. 144—172; 269—306; 372—395, 1889 и Annalen der Physik, herausgegeben von Drude, Bd. 7, p. 745, 1902.

ною полнотою, а потому я касаюсь многихъ другихъ сопредѣльныхъ сторонъ вопроса. Вслѣдствіе этого я даю здѣсь не только историческій очеркъ сдѣланнаго по двойному лучепреломленію въ жидкостяхъ, деформированныхъ механически, но и въ жидкостяхъ, деформированныхъ электрически. Отсюда получается возможность сдѣлать впослѣдствіи нѣкоторые болѣе обобщенные выводы.

I.

Двойное лучепреломленіе въ механически деформированныхъ жидкостяхъ, студеняхъ и растворахъ.

Исторія этого вопроса слѣдующая. Въ 1851 г. G. Wertheim [1]), которому физика частичныхъ силъ обязана столь многими превосходными работами, задался цѣлью найти двойное лучепреломленіе въ узлахъ звучащихъ жидкихъ колоннъ по аналогіи съ подобнымъ же явленіемъ, наблюдаемымъ въ стеклянныхъ стержняхъ. Попытка эта не увѣнчалась успѣхомъ. Позже Kundt и Lehmann [2]) повторили эти опыты съ водою, масломъ, глицериномъ и другими жидкостями по новой методѣ, но безъ положительнаго результата. Въ 1866 году знаменитый James Maxwell [3]) также подошелъ къ этому вопросу. Онъ хотѣлъ узнать, чѣмъ отличается твердое тѣло отъ жидкаго: малою-ли твердостью (rigidity), или малымъ временемъ разслабленія (time of relaxation), или тою и другимъ. Съ этой цѣлью онъ помѣщалъ между двумя скрещенными николями сосудъ съ канадскимъ бальзамомъ и двигалъ въ послѣднемъ особую лопаточку. Вслѣдствіе такой деформаціи бальзама за анализирующимъ николемъ онъ наблюдалъ появленіе свѣта. Длительность явленія соотвѣтствовала продолжительности деформаціи. Какъ только прекращалось движеніе лопатки, прекращалось двойное лучепреломленіе въ канадскомъ бальзамѣ, т. е. появившійся свѣтъ мгновенно исчезалъ.

Вмѣстѣ съ тѣмъ Maxwell испыталъ другой экспериментальный пріемъ, состоявшій въ томъ, что испытуемая жидкость помѣщалась между двумя концентрическими цилиндрами, изъ которыхъ одинъ былъ неподвиженъ, а другой быстро вращался. Въ этомъ снарядѣ онъ изслѣдовалъ растворъ гумми-арабика и сахарный сиропъ, но ожидаемаго явленія не нашелъ. Въ концѣ этой работы Maxwell высказываетъ свою точку зрѣнія на внутреннюю природу жидкаго тѣла. Онъ думаетъ, что тѣла, которыя, подобно канадскому баль-

---

[1]) Wertheim. Comptes rendus. T. 32, p. 144, 1851.

[2]) Kundt und Lehman. Pogg. Ann. Bd. 153, p. 10, 1874.

[3]) J. Clerk Maxwell. Pogg. Ann., Bd. 151, p. 151, 1874.

заму, обладаютъ случайнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ, имѣютъ малую твердость, но большое время разслабленія и, наоборотъ, что тѣ тѣла, которыя не обладаютъ случайнымъ двойнымъ преломленіемъ, по всей вѣроятности, тверже, но имѣютъ малое время разслабленія, чѣмъ и обусловливается ихъ жидкое состояніе. Такимъ образомъ, Maxwell характеризуетъ жидкое тѣло твердостью E и временемъ разслабленія T и даетъ интересное соотношеніе, по которому произведеніе этихъ двухъ величинъ выражаетъ величину внутренняго тренія тѣла η, именно

$$\eta = ET \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Независимо отъ Maxwell'я въ 1872 г. этимъ вопросомъ занялся Mach [1]). Онъ замѣтилъ, что расплавленное стекло и расплавленная канифоль, помѣщенныя между скрещенными николями, обнаруживаютъ двойное лучепреломленіе при быстромъ сгибаніи. При медленномъ сгибаніи оно не проявлялось. Одновременно ему удалось показать, что очень густой водный растворъ метафосфорной кислоты и почти твердый канадскій бальзамъ также обладаютъ временнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ, если ихъ подвергнуть быстрому сжатію. Сравнивая это явленіе съ случайнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ твердыхъ тѣлъ, онъ пришелъ къ заключенію, что въ жидкостяхъ оно зависитъ отъ скорости измѣненія формы; въ твердыхъ же тѣлахъ только отъ измѣненія формы. Нужно также отмѣтить, что Mach опредѣлилъ знакъ двойного лучепреломленія. Именно, канадскій бальзамъ при сжатіи отрицателенъ, при растяженіи положителенъ, какъ стекло. Густая же метафосфорная кислота при сжатіи положительна, а при растяженіи отрицательна.

Мнѣ показались эти наблюденія очень цѣнными сами по себѣ, но слишкомъ мало разработанными. Поэтому я рѣшилъ дополнить работу Maxwell'я и Mach'а новыми, болѣе систематическими наблюденіями, и мнѣ удалось получить интересные результаты, которые я здѣсь кратко и сообщу [2]). Метода, на которой я остановился, слѣдующая. Изучаемое тѣло, жидкое или студнеобразное, помѣщалось въ особомъ сосудѣ между двумя скрещенными николями. Ихъ главныя сѣченія составляли уголъ въ 45° съ горизонтомъ. Сосудъ былъ стеклянный, открытый сверху; внутри его на особыхъ стерженькахъ находились параллельно другъ другу двѣ металлическія

---

[1]) Mach E. Pogg. Ann., Bd. 146, p. 313, 1872 и Optisch-akustische Versuche. Prag. 1873, p. 25.

[2]) G. de Metz. Comptes rendus. T. 134, p. 1353, 1902.

пластинки. Ихъ можно было рукою двигать взадъ и впередъ въ горизонтальномъ направленіи, другъ другу навстрѣчу, или же въ сторону противоположную. Вслѣдствіе этого онѣ то приближались, то удалялись одна отъ другой, а заключенная между ними жидкость испытывала въ это время то одностороннее сжатіе, то одностороннее растяженіе и обнаруживала двойное лучепреломленіе. Величина послѣдняго зависѣла отъ быстроты перемѣщенія пластинокъ, т. е. отъ скорости деформаціи.

Благодаря такому расположенію опыта, мнѣ удалось не только повторить опыты съ почти твердыми тѣлами, надъ которыми впервые работали Maxwell и Mach, но включить въ этотъ списокъ много другихъ, между которыми не мало совершенно жидкихъ. Списокъ этихъ тѣлъ слѣдуетъ ниже; онъ составленъ такъ, что начинается тѣлами съ наименьшимъ двойнымъ лучепреломленіемъ и оканчивается тѣлами съ наибольшимъ двойнымъ лучепреломленіемъ. Величина его была измѣрена особо чувствительнымъ компенсаторомъ Babinet.

I. Таблица тѣлъ съ временнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ при одностороннемъ сжатіи или растяженіи.

1. Растворъ метафосфорной кислоты въ водѣ.	9. Терпентинъ венеціанскій.
2. Желеобразная кремневая кислота.	10. Картинный лакъ Маркса въ Петербургѣ.
3. Растворъ даммаровой смолы въ терпентинномъ маслѣ.	11. Даммаровый лакъ Маркса въ Петербургѣ.
4. Картинный лакъ очень старый.	12. Растворъ канифоли въ терпентинномъ маслѣ.
5. Бальзамъ копайскій Маракаибо.	13. Студень каррагена.
6. Копаловый лакъ Moewes'а въ Берлинѣ.	14. Студень агаръ-агара.
7. Коллодій 4%, duplex.	15. Копаловый лакъ Маркса въ Петербургѣ.
8. Бальзамъ канадскій.	16. Студень желатины.

Наибольшая разность хода оказалась у 10% студени желатины, именно около 0,9 λ длины волны натрія; затѣмъ въ копаловомъ лакѣ 0,33 λ; въ даммаровомъ лакѣ 0,07 λ; въ канадскомъ бальзамѣ 0,03 λ. Въ остальныхъ жидкостяхъ разность хода была настолько мала, что измѣреніе ея при помощи компенсатора было почти невозможно, хотя безъ компенсатора о двойномъ лучепреломленіи можно

было еще съ увѣренностью судить по мгновенному просвѣтленію оптическаго поля въ моментъ деформаціи. Кромѣ указанныхъ въ таблицѣ I-й тѣлъ, мною были испробованы многія другія, но безуспѣшно. Сюда относятся растительныя масла: оливковое, касторовое, касторовое съ примѣсью стеариновой и пальмитиновой кислотъ; жидкіе растворы гумми-арабика 20$^0/_0$, продажные сорта гумми-арабика Antoine'а въ Парижѣ, Leonhardi въ Боденбахѣ; colle forte и colle liquide Antoine'а неуказаннаго состава; 10$^0/_0$ желатиновый неостуднѣвающій растворъ вслѣдствіе примѣси сѣрной кислоты; 10$^0/_0$-желатиновый неостуднѣвающій растворъ вслѣдствіе сравнительно высокой окружающей температуры; 10$^0/_0$-растворъ желатины, неостуднѣвающій вслѣдствіе предварительнаго продолжительнаго прогрѣванія въ автоклавѣ при высокой температурѣ; растительныя слизи сѣмянъ айвы, льна и корня салепа; жидкій растворъ метафосфорной кислоты; теплые расворы канифоли въ терпентинномъ маслѣ; теплый канадскій бальзамъ; несгущенный копайскій бальзамъ. Сообщеніе этихъ данныхъ важно въ томъ отношеніи, что оно хотя до нѣкоторой степени оріентируетъ изслѣдователя въ этой новой области молекулярной физики. Послѣднія тѣла приведеннаго ряда даютъ основаніе думать, что извѣстную роль въ разсматриваемомъ явленіи играетъ вязкость жидкости. Въ самомъ дѣлѣ, та метафосфорная кислота, которая сейчасъ обнаруживала временное двойное преломленіе при данной огромной концентраціи, перестаетъ его давать, какъ только къ ней прибавить незначительное количество воды. Еще рѣзче бросается въ глаза дѣйствіе температуры. Большинство приведенныхъ тѣлъ при незначительномъ нагрѣваніи до 40°—50° С. почти цѣликомъ теряютъ способность давать временное двойное преломленіе при деформаціяхъ односторонняго сжатія или растяженія. Трудно предположить, чтобы незначительная прибавка воды въ первомъ случаѣ и слабое обогрѣваніе во второмъ совершенно измѣнили молекулярныя свойства этихъ средъ, и гораздо естественнѣе другое предположеніе, что прибавка воды и подогрѣваніе, уменьшая вязкость тѣлъ, уменьшаютъ въ гораздо большей степени ихъ способность къ временному двойному лучепреломленію. Если бы согласиться съ такимъ выводомъ, то можно было бы ожидать, что самыя вязкія жидкости въ то же время и наиболѣе двоякопреломляющія. Опытъ, однако, этого не подтверждаетъ. Жидкій копаловый лакъ Маркса оптически гораздо дѣятельнѣе, чѣмъ чрезвычайно вязкая метафосфорная кислота или очень густой растворъ канифоли въ терпентинномъ маслѣ. Интересно поэтому было бы соста-

вить списокъ тѣхъ же тѣлъ, расположивъ ихъ въ рядъ по возрастающей вязкости. Принимая во вниманіе большія трудности, съ которыми связано опредѣленіе коэффиціентовъ внутренняго тренія такихъ вязкихъ и одновременно летучихъ жидкостей, и, замѣтивъ, что онѣ текутъ и измѣняютъ свой уровень весьма медленно, я рѣшилъ сравнить ихъ по скорости возстановленія уровня, быстро опрокидывая пробирку съ данною жидкостью изъ вертикальнаго положенія въ горизонтальное. При этомъ первоначальный уровень понемногу нарушался и жидкость начинала течь съ тою или другою скоростью. Чтобы имѣть возможность сдѣлать интересовавшее меня сравненіе, я заставлялъ всѣ жидкости протекать отъ первоначальной черты ихъ нормальнаго уровня на пробиркѣ до другой, которая находилась на разстояніи 7 см. Всѣ жидкости были сразу разлиты въ пробирки, имѣвшія 1,3 см. въ діаметрѣ и 16 см. высоты, до половины высоты, поставлены въ вертикальное положеніе при 15°C на продолжительное время и затѣмъ одновременно опрокинуты въ горизонтальное положеніе. При этомъ оказалось, что одно и то же разстояніе въ 7 см. различными жидкостями, при стремленіи ихъ принять новое горизонтальное положеніе, было проходимо въ различное время. Вслѣдствіе сложности и неопредѣленности испытанныхъ тѣлъ я счелъ полезнымъ сравнить ихъ въ послѣднемъ отношеніи съ глицериномъ. Результатъ этого опыта помѣщенъ въ таблицѣ II-ой.

II. Таблица тѣлъ, расположенныхъ по времени возстановленія свободнаго уровня въ секундахъ.

1. Даммаров. лакъ Маркса	12 сек.	10. Бальзамъ канадскій .	1200 сек.
2. Копалов. лакъ Маркса	13 »	11. Растворъ даммаровой смолы въ терпентинномъ маслѣ	1740 »
3. Копал. лакъ Moewes'a	16 »	12. Терпентинъ венеціанскій	2520 »
4. Глицеринъ	20 »	13. Растворъ канифоли въ терпентин. маслѣ.	18000 »
5. Картинн. лакъ Маркса	23 »	14. Студень кремневой кислоты	Совершенно неподвижны.
6. Колодій, 4% duplex .	145 »	15. Студень каррагена .	
7. Картинный лакъ очень старый.	180 »	16. Студень агаръ-агара	
8. Бальзамъ копайскій Маракаибо.	215 »	17. Студень желатины .	
9. Растворъ метафосфорной кислоты . . .	720 »		

Сопоставляя порядокъ жидкостей I и II таблицъ, легко замѣтить, что онѣ совершенно не сходятся, а слѣдовательно и нельзя установить общей зависимости между временнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ и вязкостью жидкихъ тѣлъ. Несмотря, однако, на такой результатъ, надо замѣтить, что для одной и той же жидкости, обладающей по своей природѣ способностью давать двойное лучепреломленіе при одностороннемъ сжатіи или растяженіи, эта оптическая способность тѣмъ значительнѣе, чѣмъ вязкость больше, и притомъ все равно, отъ какой причины зависитъ послѣдняя: отъ увеличенія ли концентраціи растореннаго вещества, или же отъ пониженія температуры. При производствѣ опытовъ съ указанными тѣлами, я натолкнулся еще на одну въ высокой степени интересную особенность. Какъ я уже сказалъ раньше, оптическое явленіе длится столько времени, сколько продолжается механическая деформація; съ прекращеніемъ послѣдней немедленно исчезаетъ и двойное лучепреломленіе. Эта особенность вообще была уже отмѣчена Maxwell'омъ и Mach'омъ. Между прочимъ по поводу опытовъ съ очень густымъ канадскимъ бальзамомъ Mach говоритъ, что двойное лучепреломленіе исчезаетъ въ немъ не мгновенно по окончаніи деформаціи, а падаетъ очень быстро вначалѣ и затѣмъ медленно загасаетъ въ теченіе около полуминуты. Сдѣлать измѣреній ему не удалось. Я не только могу подтвердить это наблюденіе, но и прибавить къ нему новое. Именно лаки даммаровый и копаловый Маркса и коллодіумъ duplex обладаютъ этимъ свойствомъ въ еще большей мѣрѣ; съ даммаровымъ и копаловымъ лаками постепенное затуханіе длится около 4—8 минутъ.

Наконецъ, укажу, что испытанныя мною жидкости были совершенно прозрачны; только коллодіумъ, копаловые лаки и студени слабо опалесцировали. Многія изъ нихъ были при этомъ совершенно безцвѣтны, другія же имѣли лишь свою природную окраску отъ свѣтло-палевой до желтой и только копайскій бальзамъ и растворъ канифоли были краснаго цвѣта въ толщинѣ 4 см., которая соотвѣтствовала размѣрамъ сосуда, служившаго мнѣ для этихъ опытовъ. Это замѣчаніе имѣетъ нѣкоторый интересъ, и я имъ впослѣдствіи воспользуюсь.

II.

Двойное лучепреломленіе во вращающихся жидкостяхъ.

Какъ было указано раньше, уже Maxwell пробовалъ найти временное двойное лучепреломленіе жидкостей, помѣщая ихъ въ

полость между двумя концентрическими цилиндрами, изъ которыхъ одинъ былъ въ покоѣ, а другой быстро вращался. Maxwell испыталъ растворы гумми-арабика и сахара, но не получилъ ожидаемаго явленія.

Гораздо позже, въ 1881 г., за тотъ-же вопросъ взялся Kundt [1]), и усилія его на этотъ разъ увѣнчались полнымъ успѣхомъ. Идея изслѣдованія осталась всецѣло Maxwell'овская, только самый сосудъ съ вращающимся цилиндромъ былъ остроумно придуманъ Kundt'омъ. Онъ сдѣлалъ внѣшній цилиндръ неподвижнымъ, а внутренній — вращающимся при помощи часового механизма, со скоростью около 200 оборотовъ въ минуту. Вмѣстѣ съ тѣмъ онъ измѣнилъ объекты своего изслѣдованія, остановивъ свое вниманіе главнымъ образомъ на маслахъ и растворахъ нѣкоторыхъ коллоидовъ. Результатъ оказался блестящимъ, и давно искомое явленіе было открыто въ маслахъ: оливковомъ, льняномъ, сурѣпномъ, касторовомъ, въ коллодіумѣ, растворѣ гумми-арабика; въ растворѣ канадскаго бальзама въ бензолѣ; въ растворахъ желатины остуднѣвающихъ и неостуднѣвающихъ вслѣдствіе долгаго кипяченія или прибавленія сѣрной кислоты. Тѣмъ не менѣе однако и Kundt'у совершенно не удалось замѣтить двойного преломленія въ такихъ жидкостяхъ, какъ глицеринъ, жидкій растворъ метафосфорной кислоты, жидкое каліевое стекло, концентрированные растворы хлористаго кальція, сѣрноватистокислаго натра, сахара, растворы декстрина, альбумина и терпентинное масло.

Изучивъ эти новыя явленія, Kundt поспѣшилъ дать ихъ теорію, примѣнивъ къ нимъ математическія изслѣдованія Stokes'а надъ стаціонарнымъ движеніемъ несжимаемой жидкости между двумя концентрическими цилиндрами. Онъ полагалъ, что вслѣдствіе различныхъ угловыхъ скоростей жидкости на различныхъ разстояніяхъ отъ центра, въ каждомъ элементѣ объема образуется касательное къ данному радіусу натяженіе (скошеніе, scheerende Kraft), вслѣдствіе чего въ каждомъ элементѣ объема возникаютъ максимальное растяженіе и сжатіе, направленныя перпендикулярно другъ къ другу и подъ угломъ въ 45° къ данному радіусу. Оси двойного лучепреломленія, т. е. направленія колебаній обоихъ лучей, на которые разлагается падающій свѣтъ, совпадаютъ съ максимальнымъ растяженіемъ и сжатіемъ. Такимъ образомъ въ каждомъ мѣстѣ цилиндрическаго жидкаго слоя направленія обоихъ свѣтовыхъ ко-

---

[1]) Kundt. Wied. Ann., Bd. 13, p. 110, 1881.

лебаній составляютъ уголъ въ 45° съ радіусомъ, проходящимъ черезъ данное мѣсто.

Разсуждая по поводу полученныхъ результатовъ, Kundt остановился также и на соображеніяхъ Maxwell'a, выраженныхъ въ соотношеніи (1). По его мнѣнію, временное двойное лучепреломленіе есть функція твердости E вещества и времени разслабленія T. Но онъ думалъ, что для всѣхъ жидкостей твердость E приблизительно одна и та же, а время разслабленія T различно, именно, что у маселъ и коллоидовъ T значительно больше, чѣмъ у жидкостей, не обладающихъ двойнымъ лучепреломленіемъ. За невозможностью пока произвести прямыя измѣренія T этимъ соображеніямъ можно придавать относительно небольшое значеніе. Мы отмѣчаемъ ихъ однако, такъ какъ впослѣдствіи намъ нужно будетъ съ ними считаться.

Въ заключеніе нужно еще указать, что Kundt этими опытами установилъ независимость двойного лучепреломленія жидкостей отъ величины ихъ внутренняго тренія.

Въ 1886 году, по предложенію Kundt'a, я [1]) занялся дальнѣйшей разработкой этого вопроса. Мнѣ удалось произвести рядъ интересныхъ измѣреній надъ величиною этого рода двойного лучепреломленія при помощи чрезвычайно чувствительнаго компенсатора Babinet и установить нѣсколько положеній болѣе или менѣе общаго характера. Мои измѣренія были произведены надъ свѣжимъ и старымъ оливковымъ масломъ, миндальнымъ масломъ, тресковымъ жиромъ, рициновымъ масломъ и смѣсью оливковаго масла съ 5,5% тв. параффина. Что касается методы, то она оставалась принципіально Maxwell'овскою, но многія подробности были значительно усовершенствованы, такъ какъ иначе примѣненіе чувствительнаго компенсатора было бы безплоднымъ.

Прежде всего оказалось, что разность хода Δ между обыкновеннымъ и необыкновеннымъ лучами почти пропорціональна скорости вращенія v внутренняго цилиндра, въ предѣлахъ скоростей отъ 6 до 63 оборотовъ въ секунду, т. е.

$$\Delta = \alpha v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Множитель пропорціональности α для различныхъ жидкостей различенъ и по абсолютной величинѣ очень малъ: 0,000899 для миндальнаго масла; 0,001331 для стараго оливковаго масла и т. д.

---

[1]) G. de Metz. Wied. Ann., Bd. 35, p. 497, 1888 и, болѣе подробно, Г. Де-Метцъ. Опытное изслѣдованіе механическихъ свойствъ маслъ и коллоидовъ. Записки Матем. Отд. Новороссійскаго Общ. естествоиспытателей. Т. IX, 1889.

Между величиною Δ и коэффиціентомъ внутренняго тренія η для различныхъ жидкостей никакой связи не обнаружилось, но она оказалась совершенно правильной, когда Δ измѣрялось въ одной и той же жидкости, но при различныхъ температурахъ, отъ 16°,6 С до 38°,8 С, при чемъ разность хода Δ правильно уменьшалась съ возрастаніемъ температуры. Можно поэтому было положить, что

$$\Delta = \beta . \eta, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

считая β новымъ множителемъ пропорціональности.

Что касается абсолютной величины Δ, то minimum ея оказался въ 0,01 λ въ смѣси оливковаго масла съ тв. парафиномъ и maximum 0,2487 λ въ касторовомъ маслѣ, при постоянной толщинѣ жидкаго слоя въ 10 см.

Въ 1892 г. эти данныя были дополнены работою Umlauf'а [1]), который слѣдовалъ по уже намѣченному Kundt'омъ и мною пути, но избралъ объектомъ своихъ измѣреній другія вещества: растворы траганта (7%), вишневаго клея (6,5%), гумми-арабика (6,5%), желатины (7% и меньшей концентраціи), коллодіумъ (3%), парафиновое масло. На этихъ тѣлахъ онъ подтвердилъ мои выводы и нашелъ, что въ растворѣ траганта и вишневаго клея временное двойное лучепреломленіе имѣетъ характеръ одноосныхъ положительныхъ кристалловъ, а въ остальныхъ веществахъ характеръ отрицательныхъ кристалловъ. Скорости вращенія цилиндра измѣнялись отъ 25 до 65 оборотовъ въ секунду, а разность хода, измѣренная также компенсаторомъ Babinet, колебалась отъ 0,0037 λ у неостуднѣвающаго раствора желатины до 0,0387 λ у коллодіума. Контрольные опыты съ глицериномъ, водою и растворомъ сахара при 0°, а равно съ петролеумомъ, бензиномъ, бензоломъ и терпентиннымъ масломъ, не дали по прежнему никакого результата.

Въ 1897 г. Almy [2]) построилъ новый снарядъ, вращавшійся со скоростью 70 и 75 оборотовъ въ секунду, съ оптическимъ приспособленіемъ, дававшимъ ему возможность оцѣнивать 0,000025 λ разности хода. Almy задался цѣлью доискаться такимъ путемъ временнаго двойного лучепреломленія у воды и воднаго раствора сѣрноватистокислаго натрія, но, не смотря на всѣ свои старанія, онъ не нашелъ таковаго.

Наконецъ, въ 1899 г. Hill [3]), идя тѣмъ же путемъ, повысилъ чув-

---

[1]) Umlauf. Wied. Ann., Bd. 45, p. 304, 1892.
[2]) Almy. Philosoph. Magazine, Vol. 44, p. 499, 1897.
[3]) Hill. Philos. Magazine, Vol. 48, p. 485, 1899 и Vol. II, p. 524, 1901.

ствительность оптической методы до 0,000012 λ, но довелъ число оборотовъ въ секунду всего до 60. Онъ еще разъ испыталъ водные растворы гумми-арабика отъ $^1/_4$% до 1%; растворы желатины отъ 1% до 20%; чистую воду, водные растворы сѣрноватистокислаго натрія и сахара. Послѣдняя группа тѣлъ все-таки не дала никакого оптическаго эффекта. Относительно же первой группы ему удалось показать, что разность хода Δ возрастаетъ съ возрастаніемъ концентраціи растворовъ, иногда почти пропоціонально послѣдней, иногда же по болѣе сложному закону. Свои наблюденія надъ желатиною въ растворѣ Hill представилъ рядомъ кривыхъ линій, которыя представляютъ значительный интересъ. Такъ, онъ показалъ, что 1% растворъ при 17° даетъ постоянную разность хода Δ при перемѣнныхъ скоростяхъ вращенія отъ 10 до 50 оборотовъ въ секунду. Еще любопытнѣе примѣръ съ 4% растворомъ при 17°: до 3 оборотовъ въ секунду Δ растетъ, а затѣмъ начинаетъ падать и при 13 оборотахъ въ секунду достигаетъ нуля; съ дальнѣйшимъ увеличеніемъ скорости до 50 оборотовъ въ секунду разность хода мѣняетъ свой знакъ, и двойное преломленіе изъ отрицательнаго становится положительнымъ.

Теперь интересно сопоставить все сказанное въ этой главѣ и составить таблицу тѣлъ, обнаруживающихъ временное двойное лучепреломленіе при вращательномъ ихъ движеніи, дабы впослѣдствіи облегчить себѣ сравненіе всѣхъ полученныхъ результатовъ

III. Таблица жидкостей съ временнымъ двойными лучепреломленіемъ при вращательномъ ихъ движеніи; отрицательныя обозначены —, положительныя +.

1. Оливковое масло свѣжее (—).	10. Коллодіумъ 3% (—).
2. » » старое (—).	11. Растворы: желатины въ водѣ (—).
3. Сурѣпное масло (—).	12. Гумми-арабика въ водѣ (—).
4. Льняное масло (—).	13. Траганта въ водѣ (+).
5. Касторовое масло (—).	14. Вишневаго клея въ водѣ (+).
6. Миндальное масло (—).	15. Желатины въ водѣ и въ сѣрной кислотѣ (—).
7. Тресковый жиръ (—).	
8. Парафиновое масло (—).	
9. Канадскій бальзамъ съ бензоломъ (—).	

Сопоставляя эту таблицу съ таблицей I, мы видимъ, что она отчасти заключаетъ тѣ тѣла, которыя мы уже встрѣчали раньше: коллодіумъ и растворъ остуднѣвающей желатины, а отчасти тѣ, съ которыми раньше опыты не удавались, таковы: масла и жидкіе растворы коллоидовъ. Изъ этого мы въ правѣ сдѣлать заключеніе, что по существу мы имѣемъ дѣло съ однимъ и тѣмъ же явленіемъ, но требующимъ различныхъ скоростей деформаціи. Что удалось получить при помощи быстро вращающагося цилиндра, то совершенно не выходило при медленно протекавшей деформаціи односторонняго сжатія или растяженія отъ руки. Вотъ почему Almy и Hill съ такимъ упорствомъ искали двойного лучепреломленія въ водѣ и въ водныхъ растворахъ нѣкоторыхъ солей. Они надѣялись, что съ увеличеніемъ чувствительности оптической методы при нѣкоторой быстротѣ вращенія цилиндровъ, можно достигнуть желаемаго эффекта. Однако они ошиблись. Правда, ихъ скорости сравнительно мало превосходили скорости ихъ предшественниковъ и даже были меньше, но ихъ оптическая метода была дѣйствительно доведена до очень большой чувствительности. Быть можетъ, было бы правильнѣе увеличить одновременно на сколько возможно скорость деформаціи, чтобы вызвать самое явленіе, ибо если скорость деформаціи недостаточна, то на лицо нѣтъ оптическаго эффекта, и тогда никакой чувствительнѣйшій снарядъ не въ состояніи обнаружить того, чего еще нѣтъ въ дѣйствительности.

Разрѣшеніе вопроса, почему въ данныхъ жидкостяхъ есть временное двойное лучепреломленіе, а въ другихъ нѣтъ, уже давно привлекало вниманіе многихъ физиковъ. Но такой вопросъ нельзя разсматривать изолированно. Его необходимо, кажется мнѣ, разсматривать параллельно съ аналогичными явленіями Kerr'а въ жидкостяхъ, деформированныхъ электрическими силами.

Поэтому мы и перейдемъ къ изученію опытовъ Kerr'а, а потомъ постараемся связать его результаты съ результатами, изложенными въ этихъ двухъ главахъ.

III.

Двойное лучепреломленіе въ электрически деформированныхъ жидкостяхъ.

Въ 1875 г. Kerr [1]) открылъ явленіе случайнаго дв. лучепреломленія въ діэлектрикахъ, помѣщенныхъ въ полѣ дѣйствія элек-

---

[1]) Kerr. Philosophical Magazine. Vol. 50, p. 337, 1875.

трическихъ силъ. Сначала онъ наблюдалъ это явленіе въ тв. стеклѣ, а потомъ въ цѣломъ рядѣ разнообразныхъ жидкостей [1]). Испытуемыя жидкости онъ помѣщалъ въ особые стеклянные сосуды, въ которые входили электроды для соединенія съ источниками электрической энергіи. Экспериментальная метода была очень похожа на описанныя раньше. Лучъ однороднаго свѣта проходилъ: черезъ николь-поляризаторъ, черезъ сосудъ съ испытуемой жидкостью перпендикулярно къ направленію силовыхъ линій электрическаго поля; черезъ николь-анализаторъ.

Для сужденія о знакѣ дв. лучепреломленія между сосудомъ съ жидкостью и анализирующимъ николемъ находилась стеклянная пластинка, сжатіемъ и растяженіемъ которой можно было компенсировать дв. лучепреломленіе жидкости и опредѣлить его знакъ. Таково общее расположеніе опыта.

Для ясности же картины весьма важно прибавить нѣсколько словъ о способахъ образованія электрическаго поля. Для однѣхъ жидкостей Kerr [2]) ограничивался электростатическою машиною, полюсы которой были непосредственно соединены съ электродами сосуда.

Для другихъ оказывалось необходимымъ введеніе по пути отъ одного изъ полюсовъ той же машины воздушнаго искрового прорыва между металлическими шариками; для жидкостей третьей категоріи ближайшій къ машинѣ шарикъ простого разрядника нужно было замѣнить шарикомъ внутренней обкладки лейденской банки, внѣшняя обкладка которой отводилась къ землѣ; наконецъ, для жидкостей четвертой категоріи всего этого было недостаточно, и электростатическая машина замѣнялась сильною катушкою Ruhmkorff'a. Полюсы послѣдней соединялись то непосредственно съ полюсами сосуда, то черезъ разрядникъ съ искровымъ прорывомъ. Kerr отчасти далъ общія указанія, когда и какимъ способомъ лучше воспользоваться, а отчасти прямо называлъ тѣ жидкости, къ которымъ лучше всего примѣнить тотъ или иной изъ приведенныхъ четырехъ способовъ.

Составимъ изъ его указаній схематическую таблицу, чтобы яснѣе разобраться въ интересующемъ насъ вопросѣ, при чемъ замѣтимъ, что въ текстѣ нашего автора часто встрѣчаются слова: хорошій, очень хорошій изоляторъ, почти проводникъ и т. д., а между тѣмъ

---

[1]) Kerr. Phil. Mag., Vol 50, p. 446, 1875; Vol 8, p. 85 и p. 229, 1879; Vol. 9, p. 157, 1880; Vol 13, p. 153 и p. 258, 1882.

[2]) Kerr. Ibidem, Vol. 13, p. 154—155, 1882.

не приведено числовыхъ данныхъ. Поэтому мы заполнимъ этотъ пробѣлъ на основаніи работъ Koller'а [1]), Warburg'а [2]), Kohlrausch'а [3]) и собственныхъ измѣреній, такъ какъ въ дальнѣйшемъ этотъ цифровой матеріалъ намъ будетъ очень полезенъ.

IV. Таблица классификаціи Kerr'а по электрооптическимъ свойствамъ жидостей и по ихъ электропроводности.

Способъ электрическаго соединенія полюсовъ сосуда.		Названіе жидкости.	Проводимость k сравнительно съ ртутью ($Hg = 1$).
I.	Полюсы сосуда соединены непосредствено съ полюсами электростатической машины.	Сѣроуглеродъ, бензолъ, парафиновое, оливковое, касторовое и терпентинное масла	$5 \times 10^{-19} - 5 \times 10^{-16}$
II.	Одинъ полюсъ сосуда соединенъ непосредственно съ однимъ полюсомъ машины, а другой черезъ искровой прорывъ разрядника съ другимъ.	Нитробензолъ, бензонитрилъ, амиловый алкоголь . .	$6 \times 10^{-12} - 3.10^{-12}$
III.	Соединеніе то же, что и II, но шарикъ разрядника, ближайшій къ машинѣ, соединенъ съ внутреннею обкладкою лейденской банки.	Бутиловый и пропиловый алкоголи, пропіоновая и уксусная кислоты. .	—
IV.	Полюсы сосуда соединены съ полюсами Ruhmkorff'а непосредственно или черезъ разрядникъ съ искровымъ прорывомъ.	Хлороформъ (по Schmidt'у), этиловый алкоголь, дистиллированная вода.	$7 \times 10^{-11} - 1.10^{-9}$

Такими разнообразными пріемами Kerr'у удалось открыть временное дв. лучепреломленіе въ чрезвычайно многихъ жидкостяхъ, химически вполнѣ опредѣленныхъ [4]), и притомъ какъ положитель-

[1]) Landolt und Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen. Berlin, 1894, p. 492.

[2]) Warburg. Wiedemann's Annalen, Bd. 54, p. 420, 1895.

[3]) Kohlrausch und Heydweiller. Wiedemann's Annalen, Bd. 53, p. 209, 1894.

[4]) Kerr не приводитъ самъ систематическаго списка, но его можно найти у G. Wiedemann'а въ его Lehre der Elektricität und Magnetismus, Bd. II, p. 163, 1894. Ихъ приведено около ста.

ное, такъ и отрицательное. Осью механической деформаціи онъ считаетъ направленіе линіи электрической силы, а причину электрооптическаго явленія онъ усматриваетъ въ особомъ состояніи деформаціи діэлектрической жидкости, въ ея электрическомъ натяженіи (Stress), которое обусловливается правильнымъ расположеніемъ поляризованныхъ молекулъ отъ одного предѣла электрическаго поля до другого. Подсчитывая, какъ велики категоріи оптически-положительныхъ и оптически-отрицательныхъ жидкостей, Kerr нашелъ, что оптически-положительныхъ жидкостей вообще больше, чѣмъ оптически-отрицательныхъ, и что по абсолютной величинѣ оптически - положительныя жидкости даютъ гораздо бо̀льшій оптическій эффектъ, чѣмъ оптически-отрицательныя. Типичными образцами оптически-положительныхъ жидкостей, онъ считаетъ сѣрнистый углеродъ и хлористый амилъ; а оптически-отрицательныхъ— окись амила, хлороформъ, каприловый алкоголь, анилинъ.

Послѣ Kerr'а многіе авторы повторяли его опыты, но вопросъ самимъ Kerr'омъ былъ такъ основательно разработанъ въ упомянутыхъ раньше мемуарахъ, что новыя работы внесли сравнительно немного.

Таковы работы Röntgen'а [1]), Quincke [2]), Brongersma [3]), Rücker'а [4]), которыя, подтвердивъ изслѣдованія Kerr'а, иногда даютъ интересныя детали методики, а иногда заключаютъ тѣла, еще не испытанныя Kerr'омъ. Въ разрядъ жидкостей съ временнымъ дв. лучепреломленіемъ въ электрическомъ полѣ входитъ такое огромное число, что я не рѣшаюсь приводить ихъ цѣликомъ, опасаясь напрасно утомить вниманіе читателя. Почти съ увѣренностью можно сказать, что большинство хорошо изолирующихъ жидкостей обладаютъ этою оптическою особенностью.

Мы разберемъ ихъ по частямъ, сравнивая съ тѣлами двухъ предыдущихъ главъ, въ которыхъ при механической деформаціи не удалось открыть искомаго эффекта.

Выше мы привели: воду, глицеринъ, петролеумъ, бензинъ, бензолъ, терпентинное масло какъ тѣла, съ которыми опыты не удались. Теперь какъ разъ всѣ эти тѣла даютъ эффектъ Kerr'а. Разумѣется, претерпѣвъ неудачу при механической деформаціи только что приведенныхъ тѣлъ, ни у кого не было охоты про-

---

[1]) Röntgen. Wied. Ann., Bd. 10, p. 77, 1880.
[2]) Quincke. Wied. Ann., Bd. 10, p. 536, 1880 и Bd. 19, p. 729, 1883.
[3]) Brongersma. Wied. Ann. Bd., 16, p. 222, 1882.
[4]) Rücker. The Electrician, Vol. XX, p. 599, 1888.

изводить дальнѣйшіе безплодные опыты съ другими подобными жидкостями; вотъ почему этотъ списокъ сравнительно такъ коротокъ. А то результатъ былъ бы еще убѣдительнѣе, и изъ него можно было бы почерпнуть убѣжденіе, что коррективомъ нерѣдко недостаточной механической деформаціи жидкости — въ формѣ кратковременнаго сжатія, растяженія или непрерывнаго вращенія — съ успѣхомъ можетъ служить соотвѣтственно выбранная деформація діэлектрической поляризаціи, которая въ сущности вызываетъ тѣ же сжатія и растяженія, но значительно, чтобы не сказать неизмѣримо, быстрѣе и энергичнѣе, чѣмъ при упомянутыхъ механическихъ процессахъ. Чтобы быть болѣе убѣдительнымъ, я составилъ нарочно IV таблицу. Что въ сущности она означаетъ? Она неопровержимо доказываетъ, что электростатическимъ пріемомъ временное дв. лучепреломленіе можно вызвать лишь въ совершенныхъ изоляторахъ съ проводимостью k порядка 10^{-19} до $\times 10^{-16}$ (Hg=1). При меньшей проводимости испытуемаго тѣла этотъ способъ уже ничего не даетъ, и тогда нужно прибѣгать къ одному изъ указанныхъ остальныхъ трехъ. Такимъ образомъ можно дойти до воды, порядокъ проводимости которой, въ среднемъ, можно считать $k = 10^{-10}$. На этомъ списокъ Kerr'а останавливается, и самъ собою является вопросъ: что же дальше? Можно ли указанными пріемами получить временное дв. лучепреломленіе, если проводимость испытуемой жидкости больше приведеннаго предѣла? Конечно, только опытъ можетъ дать категорическій отвѣтъ на этотъ вопросъ. Къ сожалѣнію, эта область ученія объ электричествѣ очень мало разработана вообще и заключаетъ въ себѣ не мало данныхъ, плохо между собою согласованныхъ. Поэтому хотя въ новой работѣ W. Schmidt'а [1]) по электрическому дв. лучепреломленію жидкостей и приведено 40 тѣлъ, между которыми нѣсколько новыхъ, сравнительно съ уже испытанными раньше, но о проводимости ихъ пока ничего неизвѣстно. Повидимому, однако, ни одна изъ нихъ не обладаетъ бо́льшею проводимостью, чѣмъ вода. Можно пожалѣть, что Schmidt не обратилъ вниманія на эту сторону дѣла, такъ какъ онъ впервые примѣнилъ методъ очень быстрыхъ электрическихъ колебаній, 2.10^6 въ секунду, и одинаково легко нашелъ явленіе Kerr'а какъ у жидкостей съ очень малою проводимостью, такъ и у воды. Однако, онъ не испыталъ ни одного тѣла съ завѣдомо большею проводимостью, чѣмъ проводимость воды средней очистки.

---

[1]) W. Schimidt. Drude. Annalen del Physik, Bd. 7, p. 142, 1902.

Вотъ почему я занялся этимъ вопросомъ. Уже, при повтореніи опытовъ Kerr'а, по его схемамъ, я натолкнулся на неожиданныя трудности съ водою, пока не воспользовался замѣчаніемъ Brongersma [1]), состоящемъ въ томъ, что для избѣжанія вредящей дѣлу конвекціи внутри жидкости, лучше изолировать дѣйствующіе электроды отъ остальной массы жидкости. Я покрылъ свои электроды слоемъ тв. каучука въ 0,5 mm. толщины и тогда очень легко получилъ временное дв. лучепреломленіе не только съ водою, проводимость которой оказалась $k=2,2.10^{-10}$, но также съ 4°/₀ коллодіумомъ $k=2,7\times10^{-9}$ и съ воднымъ растворомъ 3°/₀ желатины $k=9.10^{-8}$. Желая итти дальше въ этомъ направленіи, я приготовилъ 1°/₀ растворъ поваренной соли, но уже не получилъ никакого эффекта. Такимъ образомъ, можно думать, что временное дв. лучепреломленіе, при соотвѣтственномъ возбужденіи электрическаго поля, присуще огромному классу жидкостей, проводимость которыхъ измѣняется отъ 10^{-19} до 10^{-7}. При проводимости большей, чѣмъ послѣдній предѣлъ, обнаруженіе явленія Kerr'а становится настолько затруднительнымъ, что ни у одного изъ многочисленныхъ авторовъ, занимавшихся интересующимъ насъ явленіемъ, мы не находимъ такихъ жидкостей въ приведенныхъ ими спискахъ. Можно и должно, однако, поставить еще одинъ вопросъ: всѣ ли жидкости съ проводимостью k отъ 10^{-19} до 10^{-7}, должны обнаружить временное дв. лучепреломленіе въ электрическомъ полѣ? На этотъ вопросъ мы не находимъ въ нашей литературѣ никакого отвѣта. Съ общей точки зрѣнія, если весь процессъ діэлектрической поляризаціи привести только къ той или иной группировкѣ молекулъ, казалось бы, что всѣ безъ исключенія.

Но такъ какъ діэлектрическая поляризація сопровождается явленіями смѣщенія, остаточнаго заряда, конвекціи и проводимости, то такое апріорное утвержденіе можетъ казаться необоснованнымъ, и необходимо непосредственное указаніе опыта. Опытъ дѣйствительно показываетъ, что огромное число жидкостей обладаетъ временнымъ дв. лучепреломленіемъ, и до сихъ поръ въ литературѣ не указаны исключенія. Изъ своей практики я могу указать одно такое тѣло, это густой канадскій бальзамъ, съ проводимостью $k = 1.10^{-17}$, который не откликается ни на дѣйствіе машины Фосса, ни на дѣйствіе большаго Ruhmkorff'а, а между тѣмъ, если судить по его малой проводимости, то въ немъ оптическое явленіе должно вы-

[1]) Brongersma. Wied. Ann., Bd. 16 p. 232, 1882.

ступать съ такою же легкостью и отчетливостью, какъ въ сѣрнистомъ углеродѣ, оливковомъ и касторовомъ маслахъ. Очевидно, развитіе работъ въ этомъ направленіи весьма желательно для составленія полной теоріи явленія. Наконецъ, остается еще коснуться абсолютной величины, наблюдаемой разности хода и ея знака, чтобы сравнить ее съ величинами, указанными въ первыхъ двухъ главахъ нашего обзора.

Начнемъ со знака. Я уже имѣлъ случай отмѣтить указаніе Kerr'а, что при электрической деформаціи испытанныхъ имъ тѣлъ, преобладали жидкости съ положительною разностью хода. Теперь интересно сравнить только тѣ тѣла, которыя встрѣчались въ первой и второй главахъ, чтобы выяснить себѣ вопросъ, остается ли знакъ постояннымъ, независимо отъ рода деформаціи.

Для этого возьмемъ III таблицу на страницѣ 515-й. Въ ней всѣ тѣла съ отрицательнымъ дв. лучепреломленіемъ, за исключеніемъ растворовъ трагаканта и вишневаго клея, которые положительны. Обращаясь къ работамъ Kerr'а [1]), мы находимъ въ нихъ первыя 7 тѣлъ съ тѣмъ же отрицательнымъ знакомъ. Разногласіе происходитъ только съ параффиновымъ масломъ, которое по Umlauf'у [2]) отрицательно, а по Kerr'у [3]) положительно, ибо остальныя тѣла III таблицы электрически не были изслѣдованы. Что касается абсолютной величины временнаго дв. лучепреломленія въ электрическомъ полѣ, то тутъ также получаются любопытныя сопоставленія. Такъ, по недавнимъ измѣреніямъ Schmidt'а [4]) наибольшее дв. лучепреломленіе наблюдается въ нитробензолѣ; въ хлористомъ, бромистомъ, іодистомъ бензолѣ; въ хлористомъ, бромистомъ амилѣ; въ амилнитритѣ; въ сѣрнистомъ углеродѣ; въ водѣ. Между тѣмъ, проводимость нитробензола равна $k = 6 \times 10^{-12}$, а сѣрнистаго углерода $k = 3 \times 10^{-16}$. Кромѣ того, оптическій эффектъ Kerr'а въ водѣ и въ сѣрнистомъ углеродѣ по абсолютней величинѣ одинъ и тотъ же, а ихъ электропроводности находятся въ отношеніи $2{,}2 \times 10^{-10}$ къ 3×10^{-16}. Все это указываетъ на то, что оптическій эффектъ въ данномъ случаѣ обусловленъ не одною большею или меньшею электропроводностью среды, но и ея молекулярными особенностями, которыя отзываются и на знакѣ этого эффекта. Изъ

---

[1]) Kerr. Loc. cit., Philosophical Magazine, Vol. 50, p. 454—457, 1875 и Vol. 8, p. 244, 1879.

[2]) Umlauf. Loc. cit., p. 312.

[3]) Kerr. Loc. cit., Philosophical Magazine, Vol. 8, p. 244, 1879.

[4]) Schmidt. Loc. cit., p. 170.

многочисленныхъ абсолютныхъ измѣреній, произведенныхъ Quincke [1]), Lemoine'омъ [2]) и Schmidt'омъ [3]), при помощи компенсатора Babinet, можно придти къ заключенію, что электрическое дв. лучепреломленіе болѣе значительно по своей величинѣ, чѣмъ механическое. Именно, Quincke съ пластинками, имѣвшими длину l и разность потенціала p въ единицахъ $C. G. S.$ и отстоявшими другъ отъ друга на разстояніи a, наблюдалъ разность хода Δ, показанную въ нижеслѣдующей табличкѣ.

V. Таблица Quincke разностей хода при электрическомъ двойномъ лучепреломленіи.

ВЕЩЕСТВО.	Длина l.	Разстояніе a.	Потенціалъ p.	Разность хода Δ.	Страница.
Сѣрнистый углеродъ, maximum . . .	19,64 см.	0,1615 м.	47,74 C. G. S.	0,581 λ	749
	46,17 »	0,1615 »	45,58 C. G. S.	1,066 λ	750
Терпентинное масло, minimum	19,64 »	0,1615 »	85,05 C. G. S.	0,006 λ	753

Если принять во вниманіе числа Schmidt'а, согласно которымъ оптическій эффектъ въ сѣрнистомъ углеродѣ, водѣ и въ хлороформѣ одинаковъ, а во многихъ изъ недавно приведенныхъ тѣлъ значительно больше, — напримѣръ, у нитробензола въ 60 разъ больше, чѣмъ у сѣрнистаго углерода,—то въ такомъ случаѣ можно будетъ согласиться, что въ полѣ электрическихъ силъ деформація сжатія и растяженія проявляется энергичнѣе, чѣмъ въ полѣ механическихъ силъ. Такая особенность, вѣроятно, отчасти обусловливается значительно большею скоростью деформаціи въ электрическомъ полѣ сравнительно съ полемъ механическихъ силъ. На процессъ, происходящій въ жидкости, помѣщенной въ электрическомъ полѣ, пролилъ нѣкоторый свѣтъ Kerr [4]) своими послѣдними работами. Ему удалось показать, что когда свѣтъ проходитъ черезъ электростатически натянутую среду въ направленіи перпендику-

---

[1]) Quincke. Wied. Ann., Bd. 19, p. 742, §§ 56, 57, 1883.
[2]) Lemoine. Comptes rendus, T. 122, p. 835, 1896.
[3]) Schmidt. Drude. Ann. d. Physik, Bd. 7, p. 170, 1902.
[4]) Kerr. Philosophical Magazine. Vol. 37, p. 380, 1894 и Vol. 38, p. 144, 1894.

*

лярномъ къ силовымъ линіямъ и разлагается на двѣ слагающія, коихъ плоскости поляризаціи параллельны и перпендикулярны къ силовымъ линіямъ, то непосредственное оптическое дѣйствіе натяженія проявляется въ измѣненіи скорости послѣдней слагающей, а именно: въ оптически положительныхъ діэлектрикахъ происходитъ ея замедленіе, а въ оптически отрицательныхъ ускореніе. На этотъ выводъ въ свое время обратилъ вниманіе Blondin [1]) и впервые тогда указалъ, что такой фактъ стоитъ въ противорѣчіи съ теоріей діэлектрической поляризаціи Maxwell'a, согласно которой въ электростатическомъ полѣ діэлектрическая поляризація среды должна вліять на свѣтовыя колебанія, происходящія въ обоихъ указанныхъ направленіяхъ, а не въ одномъ перпендикулярномъ къ направленію силовыхъ линій.

Въ заключеніе здѣсь нельзя не упомянуть еще объ общемъ законѣ, который Kerr'у [2]) удалось установить для разбираемыхъ нами электрооптическихъ явленій и который потомъ былъ всесторонне провѣренъ Quincke [3]), Lemoine'омъ [4]) и Schmidt'омъ [5]). Этотъ законъ можно выразить формулою:

$$\Delta = B\frac{p^2 l}{a^2}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

въ которой Δ есть наблюдаемая компенсаторомъ Babinet, или ему подобнымъ, разность хода обоихъ лучей въ доляхъ длины свѣтовой волны λ; l—длина въ см. двухъ металлическихъ пластинокъ, расположенныхъ параллельно другъ другу въ испытуемой жидкости и дѣйствующихъ, какъ обкладки конденсатора; p—разность потенціаловъ на этихъ пластинкахъ въ абсолютныхъ электростатическихъ единицахъ; a—разстояніе между обѣими пластинками въ см.; B—постоянная, которая извѣстна подъ именемъ «электрооптической», и которая различна для различныхъ жидкостей.

Послѣдняя величина абсолютно была измѣрена для многихъ жидкостей Quincke [6]). Особенно старательно Lemoine опредѣлилъ постоянную B у сѣрнистаго углерода, именно:

$$B = 3{,}70 \times 10^{-7}. \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

---

[1]) Blondin. Beiblätter zu d. Wied. Annalen. Bd. 18, p. 845, 1894.

[2]) Kerr. Philosophical Magazine. Vol. 9, p. 157, 1880.

[3]) Quincke. Wied. Ann., Bd. 19, p. 739, 1882.

[4]) Lemoine. Comptes rendus. T. 122, p. 835, 1896.

[5]) Schmidt. Loc. cit., p. 143.

[6]) Quincke. Wied. Ann., Bd. 19, p. 755, 1883.

Это послѣднее число положено Schmidt'омъ въ основаніе многочисленныхъ его измѣреній постоянной B, произведенныхъ имъ по особому компенсаціонному способу, впервые указанному Des Coudres'омъ [1]). Смыслъ приведенной постоянной B тотъ, что она выражаетъ замедленіе въ длинѣ волны краснаго цвѣта свѣтоваго колебанія, поляризованнаго въ плоскости перпендикулярной къ электрической силѣ. Напряженіе поля при этомъ равно 1 электростатической единицѣ; l и a равны соотвѣтственно 1 см.

IV.

Теоретическіе взгляды на временное дв. лучепреломленіе въ механически деформированныхъ жидкихъ тѣлахъ.

Первая попытка построенія теоріи разбираемыхъ явленій принадлежитъ Kundt'у [2]). Онъ остановился на изслѣдованіяхъ Stokes'а [3]), относящихся къ случаю вращающейся жидкости между двумя концентрическими цилиндрами, и примѣнилъ его теоремы къ временному дв. лучепреломленію. Нельзя не признать этой попытки слабою. Въ самомъ дѣлѣ, гидродинамическія уравненія Stokes'а носятъ чисто кинематическій характеръ, нисколько не касаясь такихъ важныхъ свойствъ движущейся жидкости, какъ треніе, сжимаемость и т. д. Неудивительно поэтому, что Kundt'у не удалось дать убѣдительнаго толкованія интересующаго насъ вопроса. Kundt, очевидно, самъ сознавалъ недостаточность пріема Stokes'а и потому одновременно обратилъ вниманіе на нѣкоторые общіе выводы Maxwell'а, данные послѣднимъ въ одномъ изъ его мемуаровъ по кинетической теоріи газовъ, въ которомъ Maxwell'у [4]) и удалось показать, что произведеніе изъ коэффиціента твердости E на время разслабленія T есть коэффиціентъ вязкости η, т. е.

$$\eta = ET. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Въ этомъ соотношеніи коэффиціентъ E нужно выбирать въ зависимости отъ рода деформаціи, а за время разслабленія T нужно считать тотъ промежутокъ времени, въ теченіе котораго E падаетъ

---

[1]) Des Coudres. Verhandlungen d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte. 65 Versammlung, II Theil, p. 67—68, Nürnberg, 1893.

[2]) Kundt. Loc. cit., p. 117.

[3]) Stokes. G. Mathematical and Physical Papers. Cambridge, Vol. I, p. 76—129, 1880.

[4]) Maxwell. Philosophical Magazine. Vol. 35, p. 129 и p. 185, 1868.

на $^1/e$-ную часть начальной величины, считая e за основаніе неперовыхъ логариѳмовъ. Maxwell думалъ, что время T въ подвижныхъ жидкостяхъ очень малая доля секунды, а что въ вязкихъ, наоборотъ, оно тянется нѣсколько часовъ, даже дней. Въ послѣднемъ случаѣ легко измѣрить E. Вообще онъ считалъ T величиною, постоянною для данной жидкости, но онъ не исключалъ возможности и болѣе сложной зависимости T отъ упругой силы даннаго тѣла.

Ни Maxwell'у, ни Kundt'у не удалось наблюдать одинъ изъ новыхъ параметровъ E или T жидкаго тѣла. Первая работа въ этомъ направленіи была сдѣлана проф. Шведовымъ [1]), при чемъ онъ не только развилъ этотъ вопросъ теоретически, но и сдѣлалъ рядъ весьма интересныхъ и смѣлыхъ опытовъ по непосредственному опредѣленію E у полупроцентнаго раствора желатины въ водѣ, закручивая его между двумя концентрическими стеклянными цилиндрами. Онъ показалъ, что у названной жидкости модуль скошенія $E=0{,}535\ \left[\frac{\text{дина}}{\text{сант.}^2}\right]$. Впослѣдствіи изъ разбора одного опыта Kundt'а съ дв. преломленіемъ свѣта въ жидкомъ коллодіумѣ, онъ вычислилъ другимъ способомъ модуль скошенія коллодіума $E=542\ \left[\frac{\text{дина}}{\text{сант.}^2}\right]$. Отсюда уже легко по формулѣ (6) вычислить хотя бы съ первымъ приближеніемъ, время разслабленія этихъ тѣлъ. Въ самомъ дѣлѣ:

$^1/_2$% Растворъ желатины въ водѣ.	Коллодіумъ жидкій.
$\eta=0{,}02$ Kundt.	$\eta=0{,}36$ Kundt.
$E=0{,}535$ Шведовъ.	$E=542$ Шведовъ.
$T=0{,}0374$ секунды.	$T=0{,}00066$ секунды.

Эти числа показываютъ, что Maxwell былъ правъ, предполагая время разслабленія T незначительною долею секунды у подвижной жидкости. Правда, что коллодіумъ, обладающій значительно бо̀льшимъ треніемъ, по этимъ выкладкамъ имѣетъ время T значительно меньше, чѣмъ первый растворъ, но это нисколько не должно насъ смущать въ виду сложности природы жидкаго тѣла и малаго еще знанія его свойствъ. Кромѣ того, нельзя не замѣтить, что проф. Шведовъ непосредственно наблюдалъ E у $^1/_2$% раствора желатины

[1]) Schwedoff. Journal de Physique: T. 8, p. 341, 1889; T. 9, p. 34, 1890; T. I, p. 49, 1892. Rapports présentés au Congrès international de Physique réuni à Paris en 1900. T. I, p. 478, 1900 Paris.

и что E у коллодіума вычислено проф. Шведовымъ только приблизительно по догадкамъ изъ неполныхъ опытныхъ данныхъ Kundt'a. Наконецъ, значенія η здѣсь болѣе или менѣе проблематичны, ибо проф. Шведовъ показалъ на 1% растворѣ желатины, что η въ зависимости отъ скорости деформаціи измѣняется въ шесть разъ, когда скорость деформаціи измѣняется въ четырнадцать разъ.

Метода проф. Шведова оказалась очень тонкою и повтореніе его опытовъ требовало отъ экспериментатора большой снаровки. Вѣроятно, только поэтому Colin [1]) не нашелъ коэффиціентовъ E, ни для новыхъ жидкостей, кастороваго и оливкаго маселъ, ни даже для ½% раствора желатины. Послѣ Colin'a никто больше не занимался непосредственнымъ измѣреніемъ коэффиціента E такихъ жидкостей, которыя вслѣдствіе механической деформаціи даютъ значительное дв. лучепрелсмленіе, и вопросъ нашъ не обогатился новыми опытными данными. Такъ какъ я былъ свидѣтелемъ кропотливыхъ опытовъ проф. Шведова, то я нисколько не сомнѣваюсь въ точности полученныхъ имъ результатовъ, и неудача Colin'a мнѣ понятна. Тутъ нужна была большая снаровка и еще большее терпѣніе.

Но въ 1901 г. за развитіе идей Maxwell'a взялся Reiger [2]) Сначала онъ изслѣдовалъ пластическую канифоль, въ которой онъ могъ во времени слѣдить за убываніемъ дв. лучепреломленія, вызваннаго данною механическою деформаціею. На основаніи этого онъ опредѣлялъ время разслабленія T, ибо если въ моменты времени t и t' разность хода, измѣренная компенсаторомъ Babinet, Δ и Δ', то, по теоріи Maxwell'a, время разслабленія

$$T = \frac{t' - t}{lgnat\Delta - lgnat\Delta'} \; ; \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (7)$$

Оказалось, что явленіе убыванія дв. лучепреломленія длилось около 1360 секундъ, и что среднее значеніе $T = 704$ сек. при 40°. Затѣмъ онъ замѣтилъ, что T сильно измѣняется съ измѣненіемъ температуры; такъ при 12° $T = 4.000000$ сек.; при 40° $T = 700$ сек., при 55° всего $T = 40$ сек. Въ смѣси 5 частей канифоли съ 1 частью терпентиннаго масла при 10° $T = 55$ секундамъ.

Reiger изслѣдовалъ параллельно крѣпкіе растворы желатины, образующіе студени, и нашелъ, что при 29° времена T измѣняются отъ 600 до 3500 сек. въ зависимости отъ концентраціи студени и примѣси: глицерина, сахара, гумми-арабика и соли. Изслѣдованія

---

[1]) Colin. Comptes rendus. T. 116, p. 1251, 1893.

[2]) Reiger. Physikalische Zeitschrift, 3 Jahrgang, p. 213, 1901.

Reiger'а нужно признать заслуживающими большого вниманія, хотя они относятся скорѣе къ твердому состоянію тѣла, нежели къ жидкому. Поэтому я задался цѣлью найти время разслабленія непосредственно у дѣйствительно жидкаго тѣла, и это мнѣ удалось съ копаловымъ лакомъ Маркса, о которомъ я уже замѣтилъ раньше, что въ немъ явленіе дв. лучепреломленія длится, а не гаснетъ мгновенно вмѣстѣ съ прекращеніемъ деформаціи. Съ этою цѣлью я долженъ былъ, однако, прибѣгнуть къ болѣе сильному способу деформаціи, нежели сжатіе и растяженіе отъ руки, и удачнымъ пріемомъ оказался электрическій. Именно, отъ одного полюса вторичной обмотки большого Румкорфа токъ шелъ черезъ остріе къ диску, помѣщенному на разстояніи 5—6 ст., затѣмъ къ внутренней обкладкѣ лейденской банки въ 750 ст.[2] и, наконецъ, къ металлической пластинкѣ сосуда съ испытуемою жидкостью. Другая пластинка сосуда была прямо соединена со вторымъ полюсомъ Румкорфа, отведеннымъ къ землѣ; къ землѣ же была отведена и внѣшняя обкладка лейденской банки. При этомъ соединеніи дв. лучепреломленіе въ копаловомъ лакѣ было огромно. Полоса компенсатора сильно и правильно смѣщалась въ сторону почти на 0,6 λ, между тѣмъ какъ отъ руки я могъ получить maximum 0,3 λ.

Такъ какъ характеръ длительности явленія временнаго дв. лучепреломленія оставался прежній, то очевидно, измѣреніе времени разслабленія T по формулѣ (7) было возможно. И, дѣйствительно, предварительные опыты мнѣ удались вполнѣ. Я воздержусь пока отъ сообщенія окончательной величины T для копаловаго лака, такъ какъ пока эти опыты не были произведены со всею необходимою точностью. Однако, все же можно уже утверждать, что эта величина значительна и выражается многими секундами. Принимая во вниманіе значительную подвижность этого лака, можно удивляться полученному результату, но это такъ. Maxwell прямо говоритъ, что тѣ тѣла, которыя сильно дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ (канадскій бальзамъ), по всей вѣроятности имѣютъ малую твердость, но очень замѣтное время разслабленія. И, наоборотъ, тѣ тѣла, которыя этимъ дѣйствіемъ не обладаютъ, по всей вѣроятности тверже, а ихъ текучесть зависитъ отъ малости времени разслабленія [1]). Конечно, для подобныхъ непосредственныхъ опытовъ по опредѣленію T необходимо выбирать тѣла съ рѣзко выраженнымъ временнымъ дв. лучепреломеніемъ, а потому неудивительно, что и Reiger и я полу-

---

[1]) Maxwell. Pogg. Annalen. Bd. 151, p. 154, 1874.

чили для T значительныя величины. Въ такихъ тѣлахъ, въ которыхъ временное дв. лучепреломленіе возникаетъ и исчезаетъ почти мгновенно, невозможно измѣрить Δ и Δ' въ скоро слѣдующіе другъ за другомъ моменты времени t и t'. Въ самомъ дѣлѣ, для сѣрнистаго углерода, сначала Blondlot [1]), а потомъ Abraham и Lemoine [2]), показали, что запаздываніе между моментами начала деформаціи и начала электрооптическаго эффекта Kerr'а не превышаетъ

$$\text{по Blondlot } \frac{1}{40000} \text{ секунды;}$$

$$\text{по Abraham-Lemoine } \frac{1}{400000000} \text{ секунды.}$$

Если запаздываніе между моментами конца деформаціи и конца электрооптическаго эффекта такого же порядка, то ясно, что опредѣленіе T для сѣрнистаго углерода и жидкостей, ему подобныхъ, становится фактически невозможнымъ. Возращаясь къ копаловому лаку съ значительнымъ T, легко замѣтить, что, зная T и опредѣливъ коэффиціентъ тренія η, хотя бы по способу истеченія Poiseuille' я, можно уже найти коэффиціентъ твердости. Maxwell говоритъ, что коэффиціентъ твердости долженъ соотвѣтствовать характеру деформаціи. Въ опытахъ проф. Шведова подъ твердостью нужно разумѣть модуль скошенія F; въ описываемомъ опытѣ, очевидно, рѣчь идетъ о модулѣ Юнга E. Но такъ какъ оба модуля связываются между собою при помощи постоянной Poisson'а σ, которая въ случаѣ жидкости можетъ быть принята равной половинѣ [3]), т. е.

$$\sigma = 0{,}5 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

то изъ общеизвѣстнаго соотношенія

$$E = 2F(+\sigma) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

находимъ, что

$$E = 3F \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

Изъ всего сказаннаго вытекаетъ, что жидкое тѣло можно характеризовать не одною объемною упругостью, а также модулями Юнга и скошенія. Чтобы болѣе твердо установить эти новыя понятія, я сошлюсь на нѣсколько старыхъ и новыхъ опытовъ, относящихся къ этому вопросу и мастерски описанныхъ v. d. Mensbrugghe [4]) въ

---

[1]) Blondlot. Journal de Physique, T. VII, p. 91, 1888.

[2]) Abraham et Lemoine. Comptes rendus. T. 129, 206, 1899.

[3]) Winkelmann. Handbuch der Physik, Bd. I, p. 248, 1891.

[4]) Van der Mensbrugghe. Rapport présentés au Congrès international de Physique réuni à Paris en 1900. T. I, p. 487 etc.

его докладѣ на I международномъ физическомъ конгрессѣ въ Парижѣ. На существованіе упругости при растяженіи жидкости еще въ 1842 г. указывалъ Plateau. Позже этимъ явленіемъ занимались Donny (1843), Berthelot (1850), Osborne Reynolds (1877), Worthington (1886), v. d. Mensbrugghe (1899). Эти авторы приводятъ даже величину соотвѣтственной силы. Именно, оказывается, что ртутная колонна можетъ быть растянута и разрывается лишь тогда, когда растягивающая сила достигаетъ 1,5 атмосферы на единицу площади; колонна воды также можетъ быть растянута и разрывается при растягивающей силѣ, равной 50 атмосферамъ [1])! Вода растягивается на $^1/_{420}$-ую своего объема; спиртъ—на $^1/_{93}$-ью. Съ этими пока немногими фактами нужно считаться и соотвѣтственно имъ необходимо расширить наши понятія о свойствахъ жидкаго тѣла. v. d. Mensbrugghe возстаетъ также противъ слишкомъ часто допускаемой несжимаемости жидкости, а равно противъ воображаемой однородности ея состава на различныхъ глубинахъ. Послѣ опытовъ O. Lehmann'a [2]) съ такъ называемыми жидкими кристаллами: *p.* азоксифенетоломъ, *p.* азоксианизоломъ, бензойнымъ эфиромъ холестерина, (холестерилбензоатомъ) и другими,— въ которыхъ O. Lehmann усматриваетъ анизотропію молекулъ при отсутствіи внутреннихъ натяженій среды, — въ особенности приходится считаться съ внутреннимъ строеніемъ жидкости. Правда, что эти понятія только что вводятся въ науку, и что интерпретація Lehmann'a еще оспаривается другими, но никто изъ его оппонентовъ не отвергнетъ того факта, что эти тѣла въ жидкомъ состояніи, безъ всякой внѣшней деформирующей силы, обладаютъ кристаллическими свойствами, когда ихъ разсматриваютъ въ поляризованномъ свѣтѣ на столикѣ соотвѣтственнаго микроскопа. Tammann [3]) думаетъ, что явленіе жидкихъ кристалловъ всецѣло зависитъ отъ неоднородности упомянутыхъ веществъ, и разсматриваетъ ихъ какъ эмульсіи съ неполною прозрачностью. Кто правъ въ этомъ сложномъ вопросѣ, покажетъ ближайшее будущее и новыя работы, а пока важно отмѣтить самое существованіе подобныхъ явленій.

Если мы сопоставимъ все это съ обычнымъ опредѣленіемъ свойствъ жидкаго тѣла, то должны будемъ признать, что эти опре-

---

[1]) P. de Heen. La Chaleur. 1894, p. 107.

[2]) O. Lehmann. Wiedemann's Annalen, Bd. 40, p. 401, 1890; Bd. 41, p. 525, 1890; Drude's Annalen der Physik, Bd. 2, p. 649, 1900; Bd. 5, p. 236, 1901; Bd. 8, p. 908, 1902.

[3]) Tammann. Drude's Annalen der Physik, Bd. 4, p. 524, 1901; Bd. 8, p. 103, 1902.

дѣленія и кратки, и односторонни. При перечисленіи свойствъ жидкаго тѣла, сначала указываютъ на его свободный уровень и на отсутствіе внѣшней собственной формы, кромѣ капель и пузырей; а затѣмъ прибавляютъ, что жидкое тѣло легко раздѣляется на части, что его части также легко потомъ сливаются между собою, и что эти свойства дожны зависѣть отъ шаровидности молекулъ жидкаго тѣла. Дальнѣйшее описаніе свойствъ дѣйствительныхъ жидкостей обыкновенно опускается и вслѣдъ за приведенными понятіями вводится понятіе объ идеальной жидкости, которая принимается за несжимаемую, и для деформаціи которой, безъ измѣненія объема, не требуется никакой силы. Въ заключеніе дѣлается, однако, указаніе, что для деформаціи обыкновенной жидкости нужна очень малая сила [1]).

Даже спеціальныя работы по теоріи строенія жидкостей отличаются тою же краткостью опредѣленій. Такъ, проф. Станкевичъ [2]) пишетъ. «—Я разсматриваю вещество, какъ состоящее изъ отдѣльныхъ молекулъ, находящихся въ движеніи, и принимаю, что взаимодѣйствіе двухъ молекулъ происходитъ такъ, какъ если бы центры тяжести были центрами такъ называемыхъ «взаимныхъ» силъ. Каждая молекула можетъ быть аггрегатомъ болѣе мелкихъ частицъ (атомовъ), движущихся внутри молекулы и дѣйствующихъ другъ на друга нѣкоторыми силами, имѣющими потенціалъ». Далѣе онъ вводитъ понятія: о кинетической энергіи молекулярнаго движенія K; о потенціальной энергіи взаимодѣйствія молекулъ Π; объ энергіи η, обусловленной междумолекулярными движеніями и междумолекулярными силами, и связываетъ эти понятія уравненіемъ

$$K + \Pi + \eta = \varepsilon. \qquad (11)$$

въ которомъ ε есть энергія единицы массы вещества.

Наконецъ, онъ дѣлаетъ гипотезу о стаціонарномъ движеніи молекулъ и объ ихъ равномѣрномъ распредѣленіи. На страницѣ 105 своего труда проф. Станкевичъ самъ признаетъ эту картину внутренняго строенія жидкостей неполною.

Нѣсколько удачнѣе въ этомъ отношеніи попытки Traube [3]), послѣдователя van der Waals'a [4]) и его ученія о непрерывности

---

[1]) Auerbach. Winkelmann's Handbuch der Physik. Bd. I, p. 210—214, 1891.

[2]) Станкевичъ. Опытное изслѣдованіе теплопроводности органическихъ жидкостей и идеи о строеніи жидкости. Варшава, 1891, p. 70 и далѣе.

[3]) Traube. Wiedemann's Annalen, Bd. 61, p. 380; p. 391; p. 396, 1897.

[4]) Van der Waals. Die Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig, 1881.

газообразнаго и жидкаго состояній. Въ нѣсколькихъ этюдахъ по теоріи жидкостей, Traube удается распространить и на жидкости законы Boyle-van der Waals-Gay-Lussac'a, а равно и законъ Avogadro. При помощи этихъ обобщеній Traube строитъ кинетическую теорію жидкостей и ему удается установить нѣсколько очень интересныхъ положеній. Именно:

«Молекулярныя скорости жидкости при одинаковой температурѣ равны молекулярнымъ скоростямъ газовъ». (р. 391).

«Молекулярныя давленія всѣхъ нормальныхъ жидкостей при одинаковой температурѣ одинаковы». (р. 400).

«Молекулярное притяженіе или сцѣпленіе жидкостей прямо пропорціонально произведенію ихъ молекулярныхъ массъ и обратно пропорціонально квадрату плотности». (р. 400).

Вмѣстѣ съ тѣмъ онъ вычисляетъ длину пути L жидкой молекулы; для воды, напримѣръ, оказывается $L = 0{,}000000054$ mm., а для эѳира $L = 0{,}000000028$ mm. Въ одномъ кубическомъ сантиметрѣ онъ насчитываетъ 26×10^{19} молекулъ эѳира, а для вѣса одной такой молекулы находитъ число $20{,}6 \times 10^{-21}$ mgr.

Другую группу работъ представляютъ изслѣдованія проф. Шведова и проф. Lad. Natanson'a, которые имѣли въ виду извѣстное имъ временное двойное лучепреломленіе во вращающихся жидкостяхъ. Я остановлюсь только на ихъ конечныхъ выводахъ, поскольку они представляютъ интересъ для нашего обзора. Проф. Шведовъ [1]), на основаніи своихъ опытовъ надъ твердостью жидкостей, развилъ основную связь Maxwell'a и вмѣсто его уравненія

$$\eta = ET. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

далъ болѣе сложное, по которому

$$\eta = \frac{E}{\beta} + \frac{f}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Въ послѣднемъ уравненіи η и E имѣютъ наше обычное значеніе, а β, f, v означаютъ: скорость разслабленія β; предѣлъ упругости f; скорость деформаціи v.

Разбирая выраженіе (13), проф. Шведовъ приходитъ къ заключенію, что:

1°. Вязкость жидкости не только зависитъ отъ E и T, величины обратной β, но еще отъ f и v.

---

[1]) Th. Schwedoff. Rapports présentés au Congrès international de Physique réuni à Paris en 1900. T I, p. 478.

2°. Вязкость жидкости не остается постоянною, она можетъ измѣняться отъ скорости деформаціи v.

3°. Измѣненіе вязкости тѣмъ значительнѣе, чѣмъ больше предѣлъ упругости f. Вязкость остается постоянною лишь у такихъ жидкостей, у которыхъ нѣтъ слѣдовъ упругости скошенія.

4°. Когда $f=0$ и когда твердость E недоступна непосредственному измѣренію, жидкость можетъ быть очень вязкою, если только скорость разслабленія β очень мала.

5°. Жидкость можетъ быть очень текучею при измѣримомъ модулѣ твердости; это бываетъ при очень большой скорости разслабленія.

Одно изъ слѣдствій этой теоріи, выраженное въ § 2°, проф. Шведовъ подвергъ экспериментальному изслѣдованію и вполнѣ его оправдалъ. Онъ нашелъ, что у глицерина, для котораго $f=0$ и который не обладаетъ временнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ, η остается постоянною величиной, хотя скорость деформаціи v измѣнялась въ отношеніи 260 къ 1. Напротивъ того, растворъ желатины, у котораго f не нуль и который обладаетъ временнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ, η увеличивается въ 6 разъ при уменьшеніи v до одной десятой начальной своей величины. Отсюда онъ приходитъ къ весьма любопытному заключенію, что по измѣненію η при перемѣнномъ v можно открыть слѣды твердости жидкаго тѣла.

Недавно этимъ же вопросомъ занялся проф. L. Natanson[1]) и съ своей стороны сдѣлалъ нѣкоторыя дополненія къ ученію Maxwell'я о законахъ тренія. Въ своей работѣ онъ принялъ за исходную точку взглядъ Poisson'а на жидкое тѣло, согласно которому жидкость должна приспособляться къ данной деформаціи и принимать новое положеніе равновѣсія только спустя нѣкоторое время, различное для разныхъ тѣлъ. Переходное состояніе характеризуется неравенствами давленій, которыя, будучи вызваны деформаціей, тотчасъ стремятся сгладиться сами собою, но которыя исчезаютъ вполнѣ лишь тогда, когда новое состояніе равновѣсія оказывается совершенно установившимся. Такимъ образомъ, явленіе релаксаціи внутри жидкости было предугадано Poisson'омъ, а потомъ развито Stokes'омъ и Maxwell'емъ. Разбирая подробно этотъ вопросъ, Natanson пришелъ къ уравненіямъ:

$$ET=\mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\left(k-h-\frac{2}{3}E\right)T=\lambda, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

[1]) L. Natanson. Bulletin de l'Académie de sciences de Cracovie. Classe des sciences mathémat. et naturelles, p. 95, 1901.

въ которыхъ μ и λ суть два постоянныхъ коэффиціента тренія, связь между которыми была установлена Barré de Saint-Venant'омъ и Stokes'омъ, а именно,

$$\lambda = -\frac{2}{3}\mu \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (16)$$

Эта зависимость непосредственно вытекаетъ изъ ур. (14) и ур. (15) при условіи $h = k$; k есть модуль сжимаемости данной жидкости, а h опредѣляется соотношеніями

$$-h = \frac{\partial p}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial p}{\partial \varphi} = \frac{\partial p}{\partial \psi}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; (17)$$

въ которыхъ p означаетъ давленіе въ точкѣ (x, y, z), а ε, φ, ψ зависятъ отъ слагающихъ ξ, η, ζ кажущагося перемѣщенія, обусловленнаго деформаціей жидкости, именно

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \varepsilon; \; \frac{\partial \eta}{\partial y} = \varphi; \; \frac{\partial \zeta}{\partial z} = \psi \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (18)$$

Сравнивая ур. (14) съ ур. (12), легко замѣтить, что постоянныя μ и η имѣютъ одно и то же значеніе коэффиціента тренія и что ур. (14) есть ур. Maxwell'я, а ур. (15)—его обобщеніе.

Указанная работа проф. Natanson'а дала поводъ Zakrzewsk'ому [1]) примѣнить ея основанія къ задачѣ о колебаніи диска въ вязкой жидкости и ввести въ нее новый элементъ—время разслабленія T. По этимъ вычисленіямъ связь между T и коэффиціентомъ внутренняго тренія η должна имѣть форму

$$T\left(3l^2 + \frac{\pi}{t^2} - \frac{\pi}{t_1^2}\right) = 2lc - \frac{\pi R^4 \eta}{2M} \quad . \; . \; . \; . \; (19)$$

Здѣсь R означаетъ радіусъ колеблющагося диска; M — его моментъ инерціи; l — логариѳмическій декрементъ амплитуды колебанія; t — періодъ колебанія диска въ воздухѣ; t_1 — періодъ его колебанія въ данной жидкости; c — разстояніе отъ нижней поверхности диска до дна сосуда.

При $T = 0$ послѣднее уравненіе значительно упрощается и переходитъ въ формулу Th. S. Schmidt'а [2])

$$2lc = \frac{\pi R^4 \eta}{2M} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (20)$$

Zakrzewski думаетъ, что данная имъ формула (19) позволитъ лучше согласовать между собою результаты опытныхъ опредѣленій

---

[1]) C. Zakrzewski. Bulletin international de l'Académie des sciences de Cracovie. Classe des sciences mathém. et naturelles. 1902, p. 235.

[2]) Th. S. Schmidt. Wiedemann's Annalen. Bd. 16, p. 633, 1882.

η, полученныхъ для одной и той же жидкости по способу Poiseuille'я и по способу Meyer'а, которые до сихъ поръ сходились недостаточно близко. Насколько это ожиданіе вѣрно, рѣшить пока трудно, и можно пожалѣть, что Zakrzewski не сдѣлалъ соотвѣтственныхъ опытовъ. Для этого интересно было бы взять такія жидкости, у которыхъ время разслабленія навѣрно отличается отъ нуля, т. е. жидкости съ несомнѣнной способностью давать временное двойное лучепреломленіе при механическихъ деформаціяхъ.

Гораздо удачнѣе оказалась попытка самого Natanson'а [1]) примѣнить свою теорію къ объясненію временнаго двойного лучепреломленія жидкостей, заключенныхъ между вращающимися цилиндрами; положивъ въ основаніе своего изслѣдованія работы Stokes'а, Kundt'а, Maxwell'я, онъ вывелъ соотношеніе

$$\Delta = \frac{ANRT}{1+BN^2T^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

въ которомъ Δ есть двойное лучепреломленіе на единицу длины жидкаго слоя; R — оптическая постоянная среды; N — число оборотовъ вращающагося цилиндра въ одну секунду; T — время разслабленія; A и B двѣ постоянныя, зависящія отъ величины радіусовъ b и a внѣшняго и внутренняго цилиндровъ и радіуса разсматриваемой между ними части жидкаго слоя, именно:

$$A = \frac{4\pi a^2 b^2}{r^2(b^2-a^2)}; \quad B = \frac{16\pi^2 a^4 (b^2-r^2)^2}{r^4 (b^2-a^2)^2} \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Изъ уравненія (21) вытекаетъ, что двойное лучепреломленіе зависитъ, главнымъ образомъ, отъ времени разслабленія T; если $T=0$, то и $\Delta=0$. Чѣмъ T ближе къ нулю, тѣмъ ничтожнѣе наблюдаемый оптическій эффектъ Δ. Въ этомъ уравненіи можно найти еще одно интересное свойство. Если данная жидкость обладаетъ двойнымъ лучепреломленіемъ, т. е. оптическій коэффиціентъ R и время разслабленія T отличны отъ нуля, то Δ зависить въ данномъ опытѣ лишь отъ числа оборотовъ N. Но эта зависимость не простая пропорціональность, а болѣе сложная, и притомъ такого характера, что съ непрерывнымъ возрастаніемъ N двойное лучепреломленіе Δ постепенно и слабо убываетъ. Опытомъ она вполнѣ оправдывается. Какъ показалъ проф. L. Natanson вычисленіемъ отношенія Δ/N изъ опытовъ Umlauf'а и моихъ, постояннымъ остается выраженіе

[1]) L. Natanson. Bulletin de l'Académie des sciences de Cracovie. Classes des sciences mathémat. et naturelles, p. 161, 1901.

$\frac{\Delta(1+BN^2T^2)}{N}$ равное произведенію ART. Этотъ результатъ очень важенъ, потому что онъ обнаруживаетъ постоянство произведенія оптическаго коэффиціента R и времени разслабленія T при различныхъ скоростяхъ деформаціи N. Нельзя, однако, не замѣтить, что ур. (21) не даетъ отчета въ явленіи, наблюденномъ Hill'емъ въ растворахъ желатины, гдѣ Δ слѣдуетъ гораздо болѣе сложнымъ законамъ при измѣненіи скорости вращенія цилиндра, какъ это было указано раньше на страницѣ 515. Въ этомъ мемуарѣ Natanson приводитъ для временъ разслабленія значенія $T=0{,}0014$ sec. для коллодіума и $T=0{,}0013$ sec. для касторроваго масла, безъ указанія соображеній, послужившихъ основаніемъ для такихъ выводовъ. Спрошенный мною по этому поводу, онъ любезно сообщилъ мнѣ, что эти величины имъ получены изъ ур. (21) и опытныхъ данныхъ Umlauf'а и моихъ, которыя онъ комбинировалъ такъ, что изъ каждой пары опытовъ онъ вычислялъ T и RT и затѣмъ бралъ среднее значеніе изъ ряда вычисленій для каждой жидкости. Хотя, такимъ образомъ, приведенныя времена разслабленій нужно считать данными опыта, однако, Natanson думаетъ, что было бы слишкомъ смѣло претендовать на особую точность полученныхъ имъ значеній T. Если мы сравнимъ его числа съ приведенными нами на стр. 526, то нельзя не согласиться съ тѣмъ, что они дѣйствительно представляютъ собою величины того же порядка.

Полная оцѣнка разсмотрѣнныхъ теоретическихъ попытокъ по моему мнѣнію теперь невозможна за отсутствіемъ соотвѣтственныхъ опытныхъ данныхъ, собираніе которыхъ очень трудно. Во всякомъ случаѣ, онѣ отчасти освѣтили эту трудную и темную область нашего знанія. Можно лишь пожелать въ будущемъ, чтобы въ теоретическихъ работахъ было удѣляемо больше простора фактамъ и чтобы ихъ авторы имѣли въ виду разныя стороны одного и того же вопроса. Въ данномъ случаѣ весьма умѣстно было бы обратить вниманіе на то, что временное двойное лучепреломленіе въ жидкостяхъ можно вызывать не только чисто механически, но и приложеніемъ электрическихъ силъ.

V.

О строеніи коллоидовъ и маселъ.

Расмотрѣвъ группу вышеуказанныхъ работъ, нельзя не сознаться, что интересующее насъ явленіе ими пока разъяснено еще очень мало. Поэтому я считаю необходимымъ перейти къ другой группѣ

работъ въ надеждѣ найти въ нихъ тѣ дополненія и разъясненія, которыхъ намъ такъ не хватаетъ. Такою группою мнѣ представляются современныя біологическія и химическія изслѣдованія коллоидовъ и ихъ растворовъ, ибо послѣднія тѣла и суть именно тѣ вещества, съ которыми наилучше удаются явленія временнаго дв. лучепреломленія при механическихъ деформаціяхъ.

Правда, что при деформаціи посредствомъ электрическихъ силъ Kerr наблюдалъ явленіе временнаго дв. лучепреломленія въ цѣломъ рядѣ химически вполнѣ опредѣленныхъ жидкостей, ничего общаго съ коллоидами не имѣющихъ. Но объ этомъ мы подробно говорили въ предыдущей главѣ и пришли къ тому заключенію, что объ ихъ внутреннемъ строеніи намъ ничего неизвѣстно. Стало быть, теперь мы и оставимъ ихъ въ сторонѣ. Изъ этого ясно, что, говоря здѣсь только о коллоидахъ и ихъ растворахъ, мы съуживаемъ свою задачу; но мы вынуждены сдѣлать это, такъ какъ новыя понятія о внутреннемъ строеніи жидкостей основаны на изученіи структуры коллоидовъ, изъ которыхъ состоитъ значительная часть организованной матеріи растительнаго и животнаго царствъ.

Коллоиды получили свое названіе отъ Graham'a, раздѣлившаго тѣла на коллоиды и на кристаллоиды. Коллоидовъ существуетъ много: альбуминъ, декстринъ, таннинъ, растворимый крахмалъ, желатина, разныя гумми и т. д., они могутъ быть также и неорганическаго происхожденія, таковы: кремневая кислота, гидратъ окиси аллюминія, окиси желѣза и многихъ другихъ металловъ; вольфрамовая и молибденовая кислоты и т. д.

Коллоиды обладаютъ многими особенностями и характерными свойствами. Прежде всего они отличаются удивительно большимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Напримѣръ, кремневая кислота 49000; крахмалъ 25000; бѣлокъ гемоглобина 16118; желатина 4616, и т. д. [1]) Проф. Сабанѣевъ предложилъ раздѣлять коллоиды по ихъ молекулярному вѣсу на типичные или высшіе коллоиды, съ молекулярнымъ вѣсомъ не менѣе 30000, и на нисшіе коллоиды, съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ, каковы: вольфрамовая и молибденовая кислоты, арабиновая кислота, таннинъ, гликогенъ, инулинъ, декстринъ, альбуминъ. Уже столь значительный молекулярный вѣсъ указываетъ на особенности молекулъ коллоида; онѣ должны быть очень большими сравнительно съ молекулами кристаллоидовъ. И дѣйствительно, одинъ коллоидъ является непроницаемымъ для другого, хотя каж-

---

[1]) Zacharias. Zeitschrift für physikalische Chemie. Bd. 39, p. 470, 1901.

дый изъ нихъ остается проницаемымъ для кристаллоида. Отсюда можно вывести заключенie, что междумолекулярныя клѣтки коллоида малы; онѣ пропускаютъ мелкiя молекулы кристаллоидовъ и воды, но задерживаютъ крупныя молекулы другого коллоида. Нѣкоторые авторы даже опредѣляютъ форму этихъ молекулъ и думаютъ, что онѣ не шаровидны, какъ молекулы идеальной жидкости, а плоски, въ видѣ пленокъ [1]).

Затѣмъ коллоиды, растворенные водою, образуютъ характерныя студени, при чемъ одни изъ нихъ при подогрѣванiи студени вновь возвращаются въ жидкое состоянie, а другie этимъ способомъ уже не могутъ быть вновь обращены въ жидкость. Первые коллоиды суть нисшie, а вторые—высшie. Самый процессъ остуднѣванiя пока не выясненъ. Онъ похожъ на кристаллизацiю. Остуднѣвающie растворы Graham разсматривалъ, какъ пересыщенные и потому находящiеся въ неустойчивомъ равновѣсiи. Остуднѣвающie растворы низшихъ коллоидовъ, возвращающiеся въ жидкое состоянie при подогрѣванiи, можно сравнить съ солью и ея насыщеннымъ растворомъ.

Мы употребляемъ здѣсь безъ различiя слово растворъ, между тѣмъ процессы растворенiя кристаллоидовъ и коллоидовъ глубоко другъ отъ друга отличаются. На первый взглядъ дѣло происходитъ такъ, какъ будто аморфная масса коллоида дѣйствительно растворяется въ водѣ. Но это не такъ. Duclaux и Linder справедливо называютъ ихъ псевдо-растворами, а Ostwald обращаетъ вниманie на ихъ неоднородность, которую онъ усматриваетъ въ неполной прозрачности коллоидальныхъ растворовъ и въ ихъ опалесценцiи.

Duclaux [2]) различаетъ въ растворахъ состоянie полнаго растворенiя и состоянie эмульсiи или взвѣшанное. Молекулы вполнѣ растворѣннаго вещества свободны отъ всякаго взаимнаго притяженiя и свободно плаваютъ въ жидкости, въ которой онѣ равномѣрно распредѣлены. Другими словами, силы сцѣпленiя, которыя ихъ удерживаютъ въ соединенiи съ молекулами жидкости, больше силъ сцѣпленiя, которыя могли бы притянуть ихъ другъ къ другу. Эти двѣ силы сцѣпленiя могутъ видоизмѣняться, и когда сцѣпленie молекулъ растворѣннаго тѣла дѣлается больше сцѣпленiя молекулы и растворителя, то образуется новое состоянie раствора съ удвоенными молекулами въ растворителѣ. Этотъ процессъ молекулярнаго прироста можетъ итти все дальше и дальше, пока не образуется

---

[1]) Zacharias. Loc. cit., p. 471.

[2]) E. Duclaux. Traité de microbiologie. T. II, Paris, p. 96, 1899.

такое аггрегатное состоянiе, при которомъ растворъ уже теряетъ свою однородность и прозрачность и обнаруживаетъ явленiе Тиндаля, состоящее въ томъ, что лучи короткой длины волны не проходятъ черезъ него, а проходятъ только лучи большой длины. По мѣрѣ дальнѣйшаго наростанiя молекулярныхъ группъ наступаетъ задержка всякихъ свѣтовыхъ лучей, и растворъ принимаетъ все больше и больше молочный оттѣнокъ. Въ этомъ состоянiи микроскопъ еще не обнаруживаетъ молекулярныхъ группъ. Но при дальнѣйшемъ ростѣ эти аггрегаты уже открываются сначала при помощи микроскопа и, наконецъ, глаза. Начиная съ этого момента, оптическая однородность исчезаетъ, но молекулярный процессъ идетъ все дальше и дальше. Эмульсiя отдѣляется и образуется осадокъ, если сила диссоцiацiи беретъ перевѣсъ; или же она переходитъ въ болѣе совершенный растворъ, если притяженiе растворителя къ молекулѣ раствореннаго тѣла оказывается болѣе сильнымъ. Такимъ Duclaux представляетъ растворъ коллоида. По его мнѣнiю, наблюдаемая въ этихъ растворахъ опалесценцiя, или просто молочная муть,—появляющаяся иногда при остыванiи растворовъ, а чаще послѣ нѣкотораго стоянiя, — свидѣтельствуетъ лишь о наступившемъ процессѣ свертыванiя коллоида. До свертыванiя растворъ совершенно прозраченъ; съ наступленiемъ же свертыванiя онъ мутнѣетъ и поляризуетъ отраженный отъ него свѣтъ. Уже это доказываетъ, что при свертыванiи образуются въ растворѣ мельчайшiя частички, при отраженiи отъ которыхъ свѣтъ и поляризуется. Если взять растворъ кристаллоида, способный флуоресцировать, и испытать отраженный отъ него свѣтъ, то послѣднiй не будетъ поляризованъ, потому что такой растворъ оптически однороденъ. Такимъ образомъ, вопросъ объ однородности и неоднородности раствора, какъ справедливо замѣчаетъ Bredig [1]), можетъ быть удовлетворительно рѣшенъ при помощи николя, тогда какъ микроскопъ для этого не годится, ибо частицы свернувшагося коллоида по своей малой величинѣ все еще выходятъ за тотъ предѣлъ, который въ настоящее время доступенъ наблюденiю при помощи наилучшаго микроскопа.

Въ помутнѣнiи коллоидальныхъ растворовъ многiе авторы усматриваютъ основанiе къ причисленiю ихъ къ механическимъ смѣсямъ, а не къ дѣйствительнымъ растворамъ. И сторонниковъ этого мнѣнiя много: Ostwald, Paterno, Barus, Schneider, van Bemmelen, Bütschli и др.

---

[1]) G. Bredig. Anorganische Fermente. Leipzig, p. 11, 1901.

Очень интересное дополненіе къ этимъ взглядамъ на коллоидальные растворы составляетъ теорія Naegeli [1]) относительно строенія организованной матеріи вообще. Онъ полагаетъ, что организованная матерія образована не изъ простыхъ молекулъ, которыя въ свою очередь состоятъ изъ группъ атомовъ, а изъ болѣе сложной ассоціаціи молекулъ, которую онъ называетъ «мицеллой» и которая имѣетъ свою форму вродѣ кристалла [2]). Основное свойство мицеллъ, по его мнѣнію, заключается въ томъ, что онѣ притягиваютъ другъ друга гораздо слабѣе, чѣмъ воду. Въ сухихъ организованныхъ тѣлахъ мицеллы должны быть сближены, сжаты и раздѣлены другъ отъ друга очень тонкимъ слоемъ воды, прилегающей къ ихъ поверхности. Но когда организованное тѣло влажно и поглощаетъ воду, то мицеллы притягиваютъ ее съ большею силою, чѣмъ другъ друга, и вслѣдствіе этого раздвигаются и разбухаютъ. Такимъ образомъ, организованныя тѣла прежде всего разбухаютъ, но не растворяются. На этомъ основаніи организованной матеріи можно приписать нѣкоторую структуру: она какъ бы представляетъ собою массу жидкости, заключенную въ сѣтку, основа которой состоитъ изъ мицеллъ.

Что касается воды, содержащейся въ организованной ткани, то она находится въ ней въ различныхъ состояніяхъ.

1° Въ формѣ конституціонной воды, фиксированной въ группахъ атомовъ; она неподвижна и освобождается лишь при разложеніи самой матеріи.

2° Въ формѣ адгезіонной воды, связанной съ мицеллярнымъ аггрегатомъ и образующей около него родъ атмосферы; она полуподвижна.

3° Въ формѣ капиллярной воды, заключенной между мицеллами, въ ихъ промежуткахъ; она вполнѣ свободна и подвижна.

При образованіи студени мицеллы цѣпляются другъ за друга и образуютъ родъ основы съ широкими ячейками, въ которыхъ заключена вода; вслѣдствіе молекулярнаго притяженія послѣдняя, если и не вполнѣ неподвижна, то во всякомъ случаѣ менѣе подвижна, чѣмъ обыкновенно. Этимъ путемъ мицеллярная теорія объясняетъ довольно просто такое удивительное явленіе, какъ оступнѣваніе, въ которомъ небольшого количества вещества, иногда $^1/_2{}^0/_0$, вполнѣ достаточно

---

[1]) Dastre. Osmose. Traité de physique biologique, publié par d'Arsonval, Chauveau etc. Paris. T. I, 1901, p. 483 etc.

[2]) Подобные молекулярные комплексы Pfeffer назвалъ «тагмами», а Raoult «монадами».

для образованія твердаго на видъ тѣла изъ огромнаго количества первоначально растворившей его воды.

Интересно теперь спросить себя, насколько факты подтверждаютъ структурную теорію коллоидовъ.

Съ этой цѣлью обратимся къ Bütschli [1]),—автору извѣстныхъ изслѣдованій по структурѣ многихъ организованныхъ тѣлъ, произведенныхъ при помощи усовершенствованной микроскопической методы,—выберемъ изъ его многочисленныхъ данныхъ лишь тѣ вещества, которыя насъ теперь интересуютъ, и отмѣтимъ наблюденія Bütschli по даннымъ его атласа [2]).

VI. Таблица Bütschli по изслѣдованію структуры нижепоименнованныхъ тѣлъ.

Вещество.	Структура.
Агаръ-агаръ. . .	Волокнисто-ячейная. Taf. II, Fig. 8.
Бѣлокъ куриный .	Полосато-ячейная. Taf. XVII, Fig. 1—2, 7—9.
Гумми-арабикъ . .	Полосато-ячейная. Taf. XVII, Fig. 3, 5 a b, 6.
Даммаровый лакъ .	Полосато-ячейная. Taf. X, Fig. 6—12.
Коллодіумъ duplex.	Ячейно-однослойная, Taf. II, Fig. 9; волокнисто-ячейная и сѣтчатая. Taf. IX, Fig. 1—8.
Кремневая кислота.	Слоисто-ячейная. Taf. VIII, Fig. 7, 8.
Желатина 10%, 20%, 50%. . .	Мелко-ячейная. Taf. XIV, Fig. 1—3; полосатая Taf. XV, Fig. 1—10; волокнисто-ячейная Taf. XX, Fig. 7—8.
Шеллакъ бѣленный	Перлообразная; перлообразно-полосатая, крупноячейная Taf. IX, Fig. 7, 9, 10.

Всѣ эти тѣла Bütschli взялъ для микроскопическаго изслѣдованія жидкими, помѣстилъ ихъ на покровное стеклышко и затѣмъ высушилъ. Въ жидкомъ состояніи ни одно изъ нихъ не обнаружило ясныхъ слѣдовъ структуры. Въ такомъ случаѣ, что же даютъ эти наблюденія для сужденія о жидкомъ или коллоидальномъ состояніи тѣла? Этотъ вопросъ Bütschli [3]) предусматриваетъ и даетъ на него

---

[1]) O. Bütschli. Untersuchungen über Strukturen etc. Leipzig. 1898, mit einem Atlas von 26 Tafeln Mikrophotographien, pp. 148; 186; 238.

[2]) Ссылки въ таблицѣ VI сдѣланы по вышеуказанному атласу Bütschli.

[3]) Bütschli. Loc. cit., p. 187—191.

слѣдующій отвѣтъ. Онъ говоритъ: «Къ сожалѣнію, направленныя въ эту сторону усилія не даютъ никакого вѣскаго доказательства». Хотя ему и удавалось наблюдать у обыкновенныхъ коллоидовъ очень слабые признаки волокнистой структуры, въ особенности, при окраскѣ ихъ берлинскою лазурью, тѣмъ не менѣе, продолжаетъ онъ, «эти опыты дѣлаютъ только вѣроятнымъ существованіе структуры у неизмѣненныхъ коллоидовъ, но не доказываютъ его вполнѣ опредѣленно». Структуру тѣмъ труднѣе обнаружить, чѣмъ она тоньше и чѣмъ меньшее различіе въ свѣтопреломленіи составляющихъ ее элементовъ. Отсюда нетрудно понять, что даже при несомнѣнномъ существованіи структуры у неизмѣненныхъ коллоидовъ, ее тѣмъ труднѣе обнаружить, чѣмъ меньшее различіе въ свѣтопреломленіи ихъ составныхъ частей. Примѣняя методы окраски препаратовъ и промыванія ихъ въ алкоголѣ, хромовой кислотѣ и т. д., Bütschli [1]). приходитъ къ окончательному заключенію все-таки въ пользу структурнаго строенія коллоидовъ въ ихъ разбухшемъ состояніи. Этотъ взглядъ уже успѣлъ пріобрѣсти себѣ рѣшительныхъ сторонниковъ, и, напримѣръ, Zacharias [2]) въ своемъ интересномъ этюдѣ свойствъ коллоидовъ уже категорически приписываетъ имъ молекулярную структуру.

Этими замѣчаніями далеко не исчерпывается вопросъ. Многіе другіе выдающіеся ботаники посвятили также не мало времени и работъ интересующему насъ вопросу: почему различные объекты растительнаго царства обладаютъ двоякопреломляющею способностью? Мы кратко отмѣтимъ здѣсь лишь два главныхъ теченія, въ которыхъ сказались направленія Schwendener'а съ одной стороны и v. Ebner'а съ другой. Тѣ и другіе взгляды примыкаютъ къ только что разсмотрѣнной мицеллярной теоріи Naegeli. По мнѣнію Schwendener'а [3]), мицеллы суть анизотропныя тѣла безъ опредѣленнаго внутренняго строенія и безъ опредѣленной оріентировки въ пространствѣ. Во время деформаціи, напротивъ того, мицеллы оріентируются, вслѣдствіе чего происходитъ дв. лучепреломленіе, которое замѣчается у растительныхъ объектовъ при ихъ сжатіи или растяженіи. Такимъ образомъ, основная мысль Schwendener'а [4]) состоитъ въ томъ, что воскообразныя, жирообразныя и гуммиобразныя тѣла, отъ мягкаго состоянія до полужидкаго, обнаруживаютъ дв. луче-

---

[1]) Ibidem, p. 333.

[2]) Zacharias. Loc. cit., p. 471.

[3]) Schwendener. Sitzungsberichte der Akademie zu Berlin. p. 659, 1887.

[4]) Schwendener. Sitzungsberichte der Akademie zu Berlin, p. 233, 1889.

преломленіе не вслѣдствіе сжатія или растяженія мицеллъ, а только вслѣдствіе однообразнаго пространственнаго распредѣленія составляющихъ ихъ анизотропныхъ частицъ. Сторонникомъ этого воззрѣнія явился Ambronn [1]). Онъ доказалъ непосредственными наблюденіями надъ гумми вишневаго дерева присутствіе анизотропныхъ частицъ, которыя при натяженіи перемѣщались и принимали въ пространствѣ опредѣленно оріентированное расположеніе.

Иначе смотрѣлъ на тотъ же вопросъ v. Ebner [2]). Онъ думалъ, что дв. лучепреломленіе въ растительныхъ объектахъ зависитъ отъ состоянія натяженія самихъ мицеллъ, и что самая анизатропія частицъ зависитъ исключительно отъ ихъ внутреннихъ натяженій. Это мнѣніе нашло себѣ много сторонниковъ среди ботаниковъ, именно: N. J. C. Müller'a, Wiesner'a, Strasburger'a, v. Höhnel'я, v. Ebner'a, A. Zimmermann'a и др. Поэтому обѣ стороны не разъ обмѣнивались своими взглядами, находили взаимныя слабыя стороны, но не сходили съ однажды занятой позиціи.

v. Ebner считалъ въ особенности несостоятельною теорію Schwendener'a послѣ того, какъ ему удалось найти, что вишневый клей и трагакантовое гумми обладаютъ для данной деформаціи противоположными знаками дв. лучепреломленія сравнительно съ такими тѣлами, какъ стекло, клей и другія, которыя при сжатіи оптически отрицательны, а при растяженіи оптически положительны. Но, конечно, этимъ интереснымъ фактамъ v. Ebner нисколько не поколебалъ взглядовъ своихъ противниковъ, которые дали и этому факту толкованіе, согласное съ ихъ взглядами. Я не стану входить въ детали этого спора, такъ какъ для насъ онъ не имѣетъ рѣшающаго значенія. Но изъ всего сказаннаго для насъ ясно, что организованная матерія растительнаго и животнаго царства, даже въ растворенномъ видѣ, представляетъ изъ себя сложное аггрегатное состояніе, которое никакъ не подходитъ подъ простѣйшее опредѣленіе жидкаго тѣла. Тѣла въ указанномъ только что состояніи прежде всего неоднородны; скорѣе они представляютъ смѣси твердыхъ тѣлъ съ настоящими жидкими, и этимъ только могутъ быть объяснены тѣ особенности структуры, кристалличности и неравенства натяженій, о которыхъ мы говорили до сихъ поръ, разбирая работы Naegeli, Bütschli, Schwedener'a, Ambronn'a и v. Ebner'a.

Въ заключеніе этой экскурсіи въ область біологическую, скажемъ

---

[1]) Ambronn. Wied. Annalen. Bd. 38, p. 159, 1889.

[2]) v. Ebner. Sitzungsberichte der Akademie zu Wien, Abth. II a, Bd. 97, p. 39, 1888; Bd. 98, p. 1280, 1889.

еще нѣсколько словъ о примыкающихъ сюда работахъ физическаго характера.

Прежде всего, мы сошлемся на изслѣдованіе Lüdeking'а [1]), подтверждавшаго догадки біологовъ о томъ, что вода въ коллоидахъ въ самомъ дѣлѣ находится въ какомъ-то особенномъ состояніи. Изъ его изслѣдованій оказалось, что растворы 25% и 40% желатины въ водѣ при температурѣ—18°С. сохраняли свою упругость, и что вода не промерзала во всей массѣ коллоида, а лишь мѣстами переходила въ ледъ.

Растворъ 50% аравійскаго гумми при той же температурѣ—18°С. также не промерзалъ. Lüdeking непосредственными измѣреніями нашелъ, что вода въ растворахъ желатины сильно конденсирована. Именно, вмѣсто единицы объема, 1 куб. сантиметра, она занимала:

При концентраціи въ	50%	25%	10%
Окончательный объемъ	0,90201 см³.	0,93748 см³.	0,96069 см³.

Наконецъ, въ рядѣ работъ Maurer [2]), v. Bjerken [3]) и Fraas [4]) коснулись упругихъ свойствъ коллоидовъ, главнымъ образомъ, каучука и водныхъ растворовъ желатины и столярнаго клея, такъ какъ изученіе ихъ упругихъ свойствъ возможно при помощи методовъ, разработанныхъ для твердыхъ тѣлъ. Вотъ нѣсколько чиселъ Maurer'а въ абсолютной системѣ C. G. S.

VII. Таблица Maurer'а упругихъ коэффиціентовъ коллоидовъ.

20% водный растворъ желатины.	Растворъ столярнаго клея въ водѣ и глицеринѣ.
Модуль Юнга $E = 417000 \frac{gr.}{cm.\ sec^2}$.	$E = 1013000 \frac{gr.}{cm.\ sec^2}$.
Модуль скошенія $F = 124000 \frac{gr.}{cm.\ sec^2}$.	$F = 368000 \frac{gr.}{cm.\ sec^2}$.
Постоянная Пуассона $\sigma = 0,678$.	$\sigma = 0,375$.

[1]) Lüdeking. Wied Annalen, Bd. 35, p. 552, 1888.
[2]) Maurer. Wied. Annalen, Bd. 28, p. 628, 1886.
[3]) v. Bjerken. Wied. Annalen, Bd. 43, p. 808, 1891.
[4]) Fraas. Wied. Annalen, Bd. 53, p. 1074, 1894.

Относительно постоянной Пуассона есть еще нѣсколько опредѣленій. Именно, для той же 20% желатины v. Bjerken нашелъ σ=0,284—0,500 при нагрузкахъ отъ 0—250 gr. и для 30% раствора желатины Fraas нашелъ σ=0,5 при нагрузкахъ 0—1000 gr. Этотъ списокъ можно дополнить числомъ σ=0,5 для парафина, найденнымъ Mallock'омъ, и числами σ=0,460—0,500 для каучука, найденными Röntgen'омъ и Amagat, независимо другъ отъ друга [1]. Очень разнообразные опыты надъ измѣненіемъ упругихъ свойствъ коллоидовъ произвелъ Fraas, подмѣшивая къ раствору желатины въ водѣ глицеринъ, сахаръ, поваренную соль и гумми-арабикъ въ различныхъ количественныхъ отношеніяхъ. Онъ нашелъ, что упругость желатины не измѣняется отъ прибавленія глицерина, гумми-арабика и тростниковаго сахара и, напротивъ того, что она понижается отъ прибавленія къ раствору поваренной соли. Отсюда онъ пришелъ къ общему заключенію, что прибавленіе коллоида къ коллоиду не измѣняетъ упругости студени, а прибавленіе къ коллоиду электролита ее значительно уменьшаетъ. Онъ говоритъ [2]: «Измѣненіе содержанія воды въ студени измѣняетъ строеніе тагмъ Pfeffer'a. При подводѣ тепла онѣ распадаются на большее и меньшее число простѣйшихъ комплексовъ. Чѣмъ болѣе сложенъ молекулярный комплексъ, тѣмъ больше его сопротивленіе къ растяженію. Все, что способствуетъ распаденію комплекса, понижаетъ упругость желатины. Группа молекулъ, которыя раньше сплетались другъ съ другомъ, распадается на меньшія группы, вслѣдствіе чего внутренняя связь между ними значительно ослабѣваетъ».

«При отвердѣваніи совершается новое соединеніе молекулъ въ бо̀льшія группы до тѣхъ поръ, пока при данномъ состояніи равновѣсія величина растяженія не станетъ минимальною».

Наконецъ, объемную упругость при сжимаемости коллоидовъ изслѣдовалъ я лично, когда думалъ найти въ ней разгадку двойного лучепреломленія маселъ и коллоидовъ.

Однако, эта догадка не подтвердилась, ибо коэффиціенты сжимаемости коллоидовъ и маселъ оказались близкими къ коэффиціентамъ сжимаемости такихъ жидкостей, которыя при механической деформаціи временнаго двойного лучепреломленія не даютъ. Вотъ моя таблица:

---

[1]) Winkelmann. Handbuch der Physik. Bd. I, p. 247, 1891.
[2]) Fraas. Loc. cit., p. 1091.
[3]) De Metz. Wied. Annalen. Bd. 41, p. 669, 1890.

VIII. Таблица коэффиціентовъ сжимаемости k коллоидовъ и маселъ Де Метца.

		k			k
1	Желатина неостуднѣвающая	0,000044337	6	Рицинн. масло	0,000047234
2	Гумми-аравійское . .	0,000044593	7	Льняное »	0,000051825
3	Желатина остуднѣв. .	0,000048488	8	Тресковый жиръ. . .	0,000053404
4	Канадскій бальзамъ .	0,000057205	9	Миндальн. м.	0,000053473
5	Коллодіумъ duplex .	0,000097433	10	Оливковое м.	0,000056266

Если сопоставить эти числа съ коэффиціентами сжимаемости жидкостей, не обладающихъ временнымъ двойнымъ лучепреломленіемъ, то окажется, что послѣднія числа будутъ и больше и меньше только-что приведенныхъ въ VIII таблицѣ и, такимъ образомъ, по объемной своей упругости масла и коллоиды вовсе не выдѣляются въ особую группу.

Кромѣ всѣхъ уже указанныхъ особенностей коллоидовъ нужно отмѣтить еще ихъ способность къ измѣненію ихъ свойствъ въ зависимости отъ времени. Тогда какъ тѣла съ опредѣленнымъ химическимъ составомъ при постоянной температурѣ и постоянномъ давленіи въ большинствѣ случаевъ сохраняютъ всѣ свои свойства, коллоидальные растворы мѣняютъ свои свойства въ зависимости отъ времени и притомъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ выше окружающая ихъ температура. На эту особенность коллоидовъ впервые обратилъ вниманіе Graham, а за нимъ и многіе другіе наблюдатели; они нашли, что въ коллоидальныхъ растворахъ отъ времени измѣняются ихъ оптическія свойства, ихъ вязкость, ихъ упругость. Иногда эти измѣненія бываютъ обратимы, а иногда необратимы.

Въ заключеніе скажемъ еще, что всѣ коллоиды обладаютъ малою способностью къ диффузіи и малымъ осмотическимъ давленіемъ; что по Tamman'у желатина и гумми очень мало измѣняютъ упругость водяного пара, а по наблюденіямъ Brown'а и Morris'а, Paternò и др. гумми-арабикъ, декстринъ и бѣлокъ очень мало понижаютъ температуру замерзанія воды [1]).

Таковъ кругъ тѣхъ идей, которыя можно почерпнуть въ многочисленныхъ работахъ по занимающему насъ вопросу. Спраши-

---

[1]) Bredig. Anorganische Fermente, loc. cit., p. 10 etc.

вается, къ какому заключенію о природѣ жидкаго тѣла онѣ приводятъ? Всѣ разобранныя нами работы, какъ намъ кажется, показываютъ все время и неизмѣнно одно и то же: не простоту, а сложность строенія жидкой органической матеріи и приводятъ къ убѣжденію въ существованіи структуры въ жидкомъ коллоидальномъ растворѣ въ томъ или иномъ видѣ.

Несравненно меньше мы знаемъ о составѣ и внутреннемъ строеніи маселъ, несмотря на нѣсколько превосходныхъ монографій, написанныхъ о жирахъ Bornemann'омъ [1]), Benedickt'омъ [2]) и др., въ которыхъ собранъ богатый матеріалъ болѣе, чѣмъ о семидесяти маслахъ растительнаго и животнаго царствъ. Эти обзоры заключаютъ много разнообразныхъ данныхъ относительно ихъ общаго химическаго состава, температуры отвердѣванія, температуры плавленія жирныхъ кислотъ, обмыливанія, молекулярнаго вѣса и т. д., но въ нихъ собрано пока мало общихъ отличительныхъ чертъ этого класса тѣлъ сравнительно съ другими тѣлами. Поэтому весьма затруднительно составить себѣ о нихъ хотя бы приблизительное представленіе. Отъ коллоидовъ они отличаются рѣзко многими сторонами. Между прочимъ молекулярнымъ вѣсомъ жирныхъ кислотъ, входящихъ въ ихъ составъ, который колеблется отъ 270 до 320. Но можно-ли и у нихъ признать признаки структуры, это остается совершенно открытымъ вопросомъ. Вѣроятно лишь одно, что и къ нимъ приложима мицеллярная теорія, ибо они суть продукты животнаго и растительнаго царствъ. Не рѣшеннымъ остается и другой вопросъ: однородны масла или нѣтъ? Судя по осадкамъ, которыя образуются въ нихъ при продолжительномъ отстаиваніи, скорѣе нужно признать ихъ неоднородными, а такими же механическими смѣсями, какъ и коллоидальные псевдо-растворы.

VI.

Теоретическіе взгляды на электрооптическія явленія Kerr'a. Обобщеніе этихъ явленій съ временнымъ дв. лучепреломленіемъ въ механически деформированныхъ жидкостяхъ.

Еслибы мы ничего не знали о дв. лучепреломленіи въ цѣломъ рядѣ чистѣйшихъ и химически опредѣленныхъ жидкостей, помѣщенныхъ въ электрическое поле, то мы принуждены были бы уже теперь свести итоги всему сказанному. Но мы этого не можемъ

[1]) Bornemann. Die fetten Oele des Pflanzen und Thierreiches. 1889.
[2]) Benedickt. Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin, 1897.

сдѣлать. Мы должны остановить свое вниманіе на этихъ многочисленныхъ жидкостяхъ, такъ какъ числомъ онѣ превосходятъ масла и коллоиды вмѣстѣ взятые. До сихъ поръ мы знакомились, главнымъ образомъ съ выводами экспериментальныхъ изслѣдованій, которыя дали много цѣннаго матеріала, но мало теоретическихъ построеній. Поэтому послушаемъ Maxwell'а [1]) и познакомимся съ его взглядами на строеніе среды, въ которой дѣйствуютъ электрическія силы.

«Вотъ точное изложеніе заключеній», говоритъ Maxwell, «къ которымъ мы пришли при помощи математическаго пріема. Въ каждой точкѣ среды господствуетъ такое упругое состояніе, что вдоль силовыхъ линій существуетъ натяженіе, а въ направленіи, перпендикулярномъ къ нимъ, давленіе; числовыя величины натяженія и давленія равны другъ другу и мѣняются обѣ, какъ квадратъ равнодѣйствующей силы въ разсматриваемой точкѣ».

«Гипотеза подобнаго натяженія въ средѣ жидкаго діэлектрика, каковы воздухъ или терпентинъ, можетъ съ перваго взгляда показаться противорѣчащей установленному принципу, что въ каждой точкѣ жидкости давленія равны по всѣмъ направленіямъ. Но когда устанавливаютъ этотъ принципъ, то имѣютъ въ виду подвижность и равновѣсіе частей жидкости и потому въ ней не допускаютъ существованія никакого дѣйствія, похожаго на предполагаемое нами вдоль силовыхъ линій. Состояніе натяженія, которое мы изучили, вполнѣ совмѣстимо съ подвижностью и равновѣсіемъ жидкости, ибо мы видѣли, что если данная часть жидкости не имѣетъ электрическаго заряда, то она не подвержена никакой равнодѣйствующей силѣ, обусловленной натяженіями на поверхности, какъ бы велики ни были эти натяженія».

Подъ электрическимъ натяженіемъ Maxwell подразумѣваетъ натяженіе, которое по своей природѣ схоже съ натяженіемъ струны и которое такимъ же образомъ можетъ быть измѣрено.

Что же касается возникновенія, исчезанія и существованія подобнаго натяженія среды, то Maxwell усматриваетъ ихъ въ электрической поляризаціи діэлектрика, которая, по его мнѣнію, есть особое состояніе деформаціи среды, обусловленное дѣйствіемъ электродвижущей силы. Оно возникаетъ, поддерживается и исчезаетъ вмѣстѣ съ этою силою.

---

[1]) J. Clerk Maxwell. Traité d'électricité et de magnétisme, traduit par G. Séligmann—Lui. Paris, 1885, T. I, p. 173.

«Аналогія между дѣйствіемъ электродвижущей силы, которая производитъ электрическое смѣщеніе и дѣйствіемъ обыкновенной механической силы, которая смѣщаетъ упругое тѣло, такъ очевидна, что я рѣшился», говоритъ Maxwell [1])«назвать электрическимъ коэффиціентомъ упругости среды отношеніе электродвижущей силы къ соотвѣтственному электрическому смѣщенію».

И еще дальше [2]) онъ пишетъ: «Нужно тщательно помнить, что мы сдѣлали только одинъ шагъ въ теоріи передачи дѣйствій средою. Мы предположили, что эта среда находится въ состояніи натяженія, но мы никоимъ образомъ не дали отчета въ этомъ натяженіи и не изъяснили, какъ оно поддерживается. Тѣмъ не менѣе, этотъ шагъ намъ кажется важнымъ, потому что онъ позволяетъ намъ объяснить дѣйствіемъ послѣдовательныхъ частей среды тѣ явленія, которыя раньше объяснялись лишь прямымъ дѣйствіемъ на разстояніи».

Итакъ электродвижущая сила вызываетъ поляризацію діэлектрика, который отъ этого деформируется и пріобрѣтаетъ свойства, зависящія отъ направленія. Отсюда простая разгадка явленія Kerr'a въ его основныхъ чертахъ. Но послѣдняя работа Kerr'a привела къ противорѣчію съ этимъ простымъ и логичнымъ построеніемъ, и теперь нужно ожидать новыхъ работъ для разъясненія этого противорѣчія. Въ самомъ дѣлѣ, Kerr утверждаетъ, какъ уже было показано раньше (стр. 524), что въ электрическомъ полѣ происходитъ измѣненіе скорости необыкновенной волны, и что скорость обыкновенной остается безъ измѣненія [3]). Такимъ образомъ выходитъ, что діэлектрическая поляризація среды не производитъ тѣхъ механическихъ эффектовъ сжатія и растяженія, о которыхъ думалъ Maxwell. Наблюденіе Karr'a, стало быть, очень важно. Если оно вѣрно, то нужно отбросить теорію діэлектрической поляризаціи Faraday'я и Maxwell'a. Но прежде необходимо удостовѣриться, что Kerr правъ, что его наблюденія не были осложнены посторонними условіями, каковы: нагрѣваніе діэлектрика вслѣдствіе электропроводности; измѣненіе плотности жидкости, помѣщенной между проводниками; вліяніе темнаго разряда черезъ діэлектрикъ. Все это пока очень мало изслѣдовано, и потому будетъ осторожнѣе удержать взгляды Maxwell'a до появленія новыхъ работъ, въ которыхъ чувствуется уже настоятельная потребность не только для этого вопроса, но также для сужденія о проводимости діэлектриковъ. Стоитъ только обра-

---

[1]) Maxwell. Ibidem, p. 69.

[2]) Maxwell. Ibidem, p. 174.

[3]) Néculcéa. Le phénomène de Kerr. Scientia, № 16, Paris, 1902, p. 49.

титься къ работамъ этого рода, чтобы сейчасъ замѣтить указанный пробѣлъ. При составленіи IV-ой таблицы, стр. 518, мнѣ пришлось перебрать всю литературу вопроса, и все-таки всѣхъ необходимыхъ мнѣ данныхъ я не нашелъ, вслѣдствіе чего многія опредѣленія я сдѣлалъ самъ. Сопоставленіе данныхъ разныхъ авторовъ по электропроводности даннаго діэлектрика приводитъ, большею частью, къ совершенному несогласію конечныхъ чиселъ. И стоитъ только почитать интересныя изслѣдованія Koller'а [1]), Warburg'а [2]) и v. Schweidler'а [3]), или, еще лучше, самому заняться этими измѣреніями, чтобы понять основаніе этого разногласія. Оно лежитъ въ трудности изслѣдованія, въ сложности вопроса, такъ какъ въ діэлектрикахъ законъ Ома далеко не всегда удовлетворяется и ихъ сопротивленіе между данными точками измѣняется: отъ величины разности потенціаловъ; отъ времени, въ теченіе котораго электродвижущая сила была приложена; отъ абсолютной величины разстоянія между выбранными точками приложенія электродвижущей силы. Понятно послѣ этого, что сопротивленіе діэлектрика не можетъ быть постоянною величиною, и въ этомъ обстоятельствѣ лежитъ основаніе всѣхъ противорѣчій. Каждый авторъ сообщаетъ одно изъ частныхъ значеній сопротивленія, а не удѣльное сопротивленіе вещества.

Для объясненія явленія Kerr'а въ новѣйшее время были предложены двѣ математически развитыя теоріи. Одна изъ нихъ принадлежитъ Pockels'у [4]), а другая W. Voigt'у [5]). Pockels исходилъ при построеніи своей теоріи изъ предположенія, что діэлектрическая постоянная среда не постоянна, а есть функція напряженія электрическаго поля. Несмотря на то, что изъ опыта извѣстно, что діэлектрическая постоянная почти не измѣняется или измѣняется очень мало, онъ остановился на этихъ малыхъ измѣненіяхъ и пришелъ къ уравненію, опредѣляющему дв. лучепреломленіе,

$$\frac{\omega_e^2 - \omega_0^2}{\omega^{02}} = 2\gamma k^2 \qquad (21)$$

---

[1]) Koller. Exner's Repertorium der Physik, Bd. 26, p. 1—90; p. 158—170, 1890.

[2]) Warburg. Wiedemann's Annalen, Bd. 54, p. 396, 1895 и Drude's Annalen der Physik, Bd. 4, p. 648, 1901.

[3]) v. Schweidler. Drude's Annalen der Physik, Bd. 4, p. 307, 1901.

[4]) F. Pockels. Götting. Nachrichten, Math—phys. Klasse, p. 102, 1896 и Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischen Krystalle. Göttingen. 1894; Néculcéa, loc. cit., p. 37.

[5]) Voigt. Wied. Annalen., Bd. p. 297. 1899; Néculcéa, loc. cit., p. 51.

въ которомъ ω_e, ω_0 суть скорости свѣта обыкновеннаго и необыкновеннаго лучей въ средѣ, пріобрѣвшей кристаллическія свойства вслѣдствіе діэлектрической поляризаціи; ω^0 есть начальная скорость свѣта, k^2 — квадратъ силы поля; η — относительное приращеніе, которое испытываетъ діэлектрическая постоянная въ полѣ равномъ единицѣ напряженія, когда силовыя линіи совпадаютъ съ направленіемъ поляризаціи. Разность хода положительна или отрицательна, смотря по тому, будетъ ли $\eta<0$ или $\eta>0$, т. е., смотря по тому, возрастаетъ-ли діэлектрическая постоянная, или-же убываетъ съ измѣненіемъ напряженія поля.

Теорія Voigt'а основана на обобщеніи электромагнитныхъ уравненій Hertz'а, которыя были имъ даны для объясненія явленій дисперсіи. Она отличается большою общностью, примѣнима къ многимъ явленіямъ и даетъ связи между многочисленными параметрами, которые имъ сюда введены. Къ сожалѣнію, изложеніе Voigt'а настолько сложно, что вкратцѣ привести его результаты невозможно, а подробности его вычисленій были бы здѣсь неумѣстны. Для ея характеристики достаточно будетъ сказать, что, хотя она приводитъ къ уравненіямъ, согласнымъ съ законами явленій Kerr'а, тѣмъ не менѣе, она не даетъ никакой картины тѣхъ механическихъ особенностей, которыми обусловливается въ данной средѣ самое явленіе Kerr'а.

Такого же характера и попытка Giuganino [1]), который задался цѣлью изучить натяженіе внутри магнитно и діэлектрически поляризованной жидкости при помощи термодинамическаго потенціала. Хотя онъ и упоминаетъ въ одномъ мѣстѣ имя Kerr'а, но, повидимому, и онъ далекъ отъ мысли примѣнить свои теоретическія формулы къ дѣйствительнымъ явленіямъ.

Изъ всего сказаннаго видно, что ни экспериментальныя, ни теоретическія работы, не освѣтили вполнѣ нашего вопроса. Если Maxwell откровенно пишетъ, что на свою работу онъ смотритъ какъ на первый лишь шагъ въ познаніи діэлектрика и передачи электромагнитнаго дѣйствія черезъ его посредство, то едва-ли можно считать, что второй шагъ уже сдѣланъ Pockels'омъ, Voigt'омъ, Duhem'омъ и другими. Его приходится еще ожидать. Я думаю, что онъ будетъ сдѣланъ лишь съ того момента, когда будетъ снята та искусственная переборка, которая раздѣляетъ до сихъ поръ явленіе временнаго двойного лучепреломленія въ жидкостяхъ по роду

---

[1]) Giuganino. Il nuovo Cimento. Ser. 5. T. II. Luglio, p. 20, 1901.

воздѣйствія силы. Авторы, пишущіе о двойномъ лучепреломленіи, вызванномъ приложеніемъ механической силы сжатія, растяженія, вращенія и т. д., совершенно игнорируютъ явленіе Kerr'а и, наоборотъ, занимающіеся электрооптическими явленіями, забываютъ о временномъ двойномъ лучепреломленіи въ механически деформированныхъ жидкостяхъ. Я считаю это большою ошибкою, такъ какъ однѣ и тѣ же тѣла даютъ временное двойное лучепреломленіе и отъ приложенія механическихъ силъ и отъ приложенія электрическихъ силъ. Не можетъ же быть двухъ вглядовъ на оптическое явленіе и на внутреннее состояніе жидкости. Жидкость одна и та же, и когда внѣшняя сила, электрическая или механическая, приводитъ ее въ особое состояніе деформаціи, то она пріобрѣтаетъ какъ бы кристаллическія свойства и даетъ вр. двойное лучепреломленіе. Не все-ли равно, каковъ источникъ силы: давленіе руки, сжатіе пресса, вращеніе цилиндровъ, разность потенціаловъ, электрическія колебанія? Когда компенсаторъ Babinet обнаруживаетъ смѣщеніе центральной своей полосы на извѣстную долю длины волны, то въ жидкости несомнѣнно существуетъ нѣкоторое опредѣленное состояніе деформаціи. Когда компенсаторъ вновь показываетъ то же смѣщеніе полосы, то данное состояніе деформаціи жидкости повторилось. Но въ одномъ случаѣ могли работать силы механическаго происхожденія, а въ другомъ силы электрическаго происхождонія. Ясно, что въ обоихъ случаяхъ внутреннее состояніе жидкости было одно и то же, и что коренного различія тутъ нѣтъ. Вслѣдствіе этого я уже давно былъ того мнѣнія, что нѣтъ никакой надобности однимъ и тѣмъ же экспериментальнымъ пріемомъ отыскивать временное двойное лучепреломленіе во всѣхъ жидкостяхъ.

Часто ставили вопросъ, отчего коллоиды и масла при механической деформаціи даютъ двойное лучепреломленіе, а другія жидкости его не даютъ, и все искали его рѣшенія. По моему, вопросъ стоитъ шире. Мы можемъ теперь утверждать, что жидкости, подобно твердымъ изотропнымъ тѣламъ, деформируются внѣшнею силою и даютъ временное двойное лучепреломленіе. Лучшій и болѣе общій для этого пріемъ — электрическій, если испытуемая жидкость непроводникъ; но часто оказывается недурнымъ и механическій пріемъ, въ особенности если данная жидкость принадлежитъ къ проводникамъ. Электролиты въ электрическомъ полѣ не даютъ и не могутъ давать временнаго двойного лучепреломленія, ибо въ нихъ нѣтъ необходимой для этого діэлектрической поляризаціи, но это не значитъ, что электролиты вообще не деформируются и совершенно

неспособны давать временнаго двойного лучепреломленія. Это значитъ только, что электрическій пріемъ здѣсь неумѣстенъ, ибо онъ не создаетъ необходимыхъ натяженій среды; но стоитъ метафосфорную кислоту сжать или растянуть механически и двойное лучепреломленіе появится.

Извѣстно, что въ узлахъ звучащаго стекляннаго стержня дв. лучепреломленіе очень значительно, а въ узлахъ звучащей коллоны воды его вовсе нѣтъ; по крайней мѣрѣ никто изъ экпериментаторовъ его не видѣлъ. Можно ли отсюда сдѣлать заключеніе о томъ, что вода періодически не сжимается и не растягивается въ акустическихъ узлахъ? Нѣтъ, ибо та же вода подъ вліяніемъ очень быстрыхъ, 2.10^6 въ секунду, электрическихъ колебаній обнаруживаетъ весьма значительное временное дв. лучепреломленіе и, слѣдовательно, по своимъ основнымъ свойствамъ способна принимать quasi кристаллическую структуру. Стало быть, осуществить требуемое явленіе механически не удается, а электрически, напротивъ того, удается сравнительно легко. Поэтому весь вопросъ сводится лишь къ тому, чтобы выяснить себѣ, почему электрически возможно временное дв. лучепреломленіе съ такими жидкостями, съ которыми механически оно вовсе не удается. Обратный вопросъ я считаю разъясненымъ. Если механически деформированная жидкость принадлежитъ къ числу непроводниковъ и даетъ временное дв. преломленіе, то можно утверждать, что электрически деформированная, она почти всегда дастъ такое же временное дв. лучепреломленіе. Я уже привелъ немало доказательствъ въ пользу этого положенія въ предыдущихъ главахъ; теперь же напомню лишь, что первыя 8 тѣлъ, а равно 10-ое 11-ое и 12-ое тѣла таблицы III-й, подтверждаютъ мою мысль. Въ указанныхъ тѣлахъ даже знакъ дв. лучепреломленія остается безъ перемѣны при переходѣ отъ механической деформаціи къ электрической. Мало этого, относительно лаковъ картиннаго, даммароваго и копаловаго могу добавить свое новое наблюденіе, что величина вр. дв. лучепреломленія сохраняетъ постепенность, указанную въ таблицѣ I-й, когда ихъ деформировать въ электрическомъ полѣ. Исключенія изъ этого положенія составляютъ немногія недостаточно или вовсе не изслѣдованныя еще тѣла той-же III-й таблицы. Въ особенности канадскій бальзамъ, проводимость котораго очень мала и который, несмотря на мои старанья, пока не далъ замѣтнаго дв. лучепреломленія въ электрическомъ полѣ.

Возвращаясь къ прямому вопросу, по моему, можно отвѣчать такъ. Жидкости, подобно твердымъ изотропнымъ тѣламъ, при со-

отвѣтственной деформаціи, пріобрѣтаютъ способность двояко-преломлять проходящій черезъ нихъ свѣтъ. Электрическая деформація легко вызываетъ временное дв. лучепреломленіе въ діэлектрикахъ и становится недѣйствительной лишь съ того момента, когда болѣе или менѣе значительная электропроводность данной жидкости мѣшаетъ появленію въ ней болѣе или менѣе ясно выраженной діэлектрической поляризаціи; поэтому электролиты въ электрическомъ полѣ не даютъ временнаго дв. лучепреломленія. Это объясненіе такъ просто и естественно, что едва ли можетъ возбуждать большія сомнѣнія.

По аналогіи можно было бы ожидать временнаго дв. лучепреломленія также въ магнитномъ полѣ, но мои личныя попытки надъ діа-и пара-магнитными тѣлами не привели къ открытію этого явленія, хотя я испыталъ много тѣлъ въ сильномъ полѣ электромагнита Ruhmkorfa'a съ коническими полюсами при питающемъ токѣ въ 50 амперовъ.

Механическая деформація легко вызываетъ временное дв. лучепреломленіе въ коллоидахъ, такъ какъ, вслѣдствіе присущей имъ структуры и неоднородности, она временно измѣняетъ упругость мицеллярной основы этой структуры. Въ маслахъ, у которыхъ структура и неоднородность менѣе выражены, дв. лучепреломленіе вызвать механической деформаціей значительно труднѣе; оно удается на весьма короткое время и требуетъ значительной скорости деформаціи. Въ чистыхъ жидкостяхъ и растворахъ, которые однородны и никакою структурою не обладаютъ, механическая деформація безсильна вызвать временное дв. лучепреломленіе, такъ какъ она слишкомъ медленна сравнительно съ длительностью самого явленія. Такой взглядъ согласуется съ теоретическими соображеніями проф. L. Natanson'a, ибо по уравненію (21) дв. преломленіе Δ зависитъ отъ произведенія NT, скорости деформаціи N и времени разслабленія T. Когда T значительно, то уже при маломъ N можно наблюдать Δ; это случай коллоидовъ. Когда T мало, но N очень значительно, тогда все-таки еще можно наблюдать Δ; это случай маселъ. Наконецъ, когда T близко къ нулю, то N должно быть безконечно большимъ, чтобы еще наблюдать Δ; это случай чистыхъ жидкостей и растворовъ, для которыхъ до сихъ поръ опытныя значенія N остаются конечными и потому Δ такъ близко къ нулю, что его нельзя наблюдать.

Насколько значенія T быстро убываютъ, видно изъ чиселъ Reiger'a и Natanson'a. Для 20% раствора студенистой желатины Reiger нашелъ $T=600$ сек. при 29°C.; для касторовага масла Natanson изъ моихъ старыхъ опытовъ вычислилъ $T = 0{,}0013$ сек. при 25°C

Такимъ образомъ, эти два класса тѣлъ отличаются по времени разслабленія T приблизительно въ 5.10^5 разъ! Если масла въ такой же мѣрѣ отличаются отъ однородныхъ жидкостей, то неудивительно, что механическая деформація вращенія пока не привела экспериментаторовъ къ намѣченной цѣли; деформація въ ихъ опытахъ была пока слишкомъ неподходяща.

Я старался въ этомъ обзорѣ слить два вопроса экспериментальной и теоретической физики, которые до настоящаго времени стояли отдѣльно другъ отъ друга, несмотря на ихъ очень близкое родство. Это сліяніе было нелегко сдѣлать, такъ какъ для умозаключеній очень часто недоставало необходимыхъ опытныхъ данныхъ. Кое-что мнѣ удалось сдѣлать самому, но многое остается еще додѣлать.

Я былъ бы очень счастливъ, если-бы моя точка зрѣнія встрѣтила себѣ сочувствіе среди физиковъ и вызвала бы новыя работы въ этомъ направленіи. Тогда не только выяснилось-бы вполнѣ явленіе временнаго двойнаго лучепреломленія въ деформированной тѣмъ или инымъ путемъ жидкости, но также и то, что на самомъ дѣлѣ представляетъ собою такъ называемая «жидкость».

Кіевъ, 1902 годъ.

Атмосферное электричество и вліяніе на него пыли.

Н. А. Гезехусъ.

Что пыль, подымаема вѣтромъ, измѣняетъ нормальныя условія распредѣленія электрическаго потенціала въ воздухѣ—это замѣчено уже давно. Обычный положительный потенціалъ воздуха не только уменьшается, но часто становится отрицательнымъ при сильномъ вѣтрѣ и вьюгѣ [1]).

Непосредственныя электрическія дѣйствія пыли могутъ быть въ нѣкоторыхъ случаяхъ очень значительны, какъ на это указалъ Вернеръ *Сименсъ* (W. Siemens) въ своихъ «Воспоминаніяхъ» [2]), а также въ статьѣ «Описаніе необычайно сильныхъ электрическихъ явленій во время самума на Хеопсовой пирамидѣ, возлѣ Каира»—14 апрѣля 1859 года [3]).

Какія же могутъ быть причины электризаціи пыли?—Высказывались, между прочимъ, мнѣнія, что поднимающаяся пыль переноситъ въ воздухъ будто-бы отрицательный зарядъ самой земли, указывалось и на вліяніе тренія, испытываемое несущеюся пылью, а также и на индукцію и на дѣйствія солнечныхъ лучей. Въ недавно появившейся статьѣ *F. Linke* [4]) «О значеніи восходящихъ и нисходящихъ теченій воздуха на атмосферное электричество» утверждается, что мелкія проводящія частички (туманные пузырьки, пыль, дымъ) должны будто-бы становится отрицательными относительно окружающаго воздуха, вслѣдствіе одного только ихъ поднятія; обратно опускающіяся частички должны становиться относительно все болѣе положительными. Такимъ образомъ *Линке* пытается объ-

---

[1]) См., между прочимъ, статью *С. Г. Егорова* «Электрическое поле земного шара». Метеорологическій Вѣстникъ 1901 г.

[2]) Русскій переводъ подъ редакціей *М. Б. Паппе*. 1893, стр. 127—129.

[3]) *Poggendorf's*. Annalen der Physik und Chemie. *109*, 335, 1860.

[4]) Annalen der Physik. 1902. B. 7, S. 231.

яснить двойной суточный періодъ атмосфернаго электричества, а также и причину молній, въ случахъ очень быстрыхъ вертикальныхъ теченій воздуха. Отъ своего объясненія *Linke* впрочемъ вскорѣ же отказался [1]). Но существуетъ и другая общая причина отрицательной электризаціи пыли—это, именно, треніе ея о почву, на которой она образовалась, какъ это вытекаетъ непосредственно изъ опытовъ, произведенныхъ мною вмѣстѣ съ *Н. Н. Георгіевскимъ.*

Многочисленный рядъ опытовъ съ различными тѣлами, какъ проводящими, такъ и непроводящими электричество, показалъ намъ, что мелкіе осколки, порошокъ и пыль при сдуваніи или скатываніи ихъ съ поверхности того тѣла, изъ котораго они были образованы, электризуются при этомъ всегда отрицательно, тогда какъ само тѣло послѣ этого оказывается наэлектризованнымъ положительно [2]). Чѣмъ глаже поверхность, по которой скользитъ порошокъ, тѣмъ значительнѣе оказывается вообще электризація, величина которой зависитъ еще и отъ величины поверхности, и отъ количества пыли, и отъ условій ея скольженія. Обыкновенно, пыль, собираемая на металлическую тарелку, вызывала столь сильную электризацію, что шкала квадратнаго электрометра совсѣмъ уходила изъ поля зрѣнія. Недавно, именно, зимою 1902 г., намъ удалось произвести опытъ съ снѣгомъ, скатывающимся съ ледяной поверхности; какъ и ожидалось, снѣгъ оказался отрицательнымъ.

Электризація пыли, какъ показали опыты, есть простой частный случай электризаціи прикосновенія или тренія двухъ кусковъ одного и того же тѣла, поверхности которыхъ неодинаково гладки. Менѣе гладкая поверхность всегда электризуется отрицательно.

Итакъ, эта указанная причина элекризаціи пыли достаточна для объясненія наблюдаемыхъ измѣненій этмосфернаго электричества (въ отрицательную сторону) при сильномъ вѣтрѣ. Пыль, какъ извѣстно, можетъ подыматься на огромныя высоты въ атмосферѣ; слѣдовательно, отрицательная ея электризація можетъ обнаруживать свое вліяніе не только въ нисшихъ, но и въ высокихъ слояхъ атмосферы. Значеніе и роль пыли въ атмосферѣ самыя разнообразныя, на что указываетъ въ своей талантливой рѣчи «О физической жизни нашей планеты» *А. В. Клоссовскій* [3]). Присутствіе

---

[1]) Ann. der Ph. 1902. B. 8. 479.

[2]) Ж. Р. Физ. Хим. Общ. 1902 г.

[3]) Рѣчь, произнесенная 30 августа 1898 г. въ Общ. Собраніи X съѣзда русскихъ естествоиспытателей и врачей въ Кіевѣ.

ея, если не обусловливаетъ, то значительно способствуетъ сгущенію пара (*Айткенъ*, *Вильсонъ* и др.), при чемъ *Вильсонъ* указалъ на существенную роль при этомъ отрицательныхъ іоновъ воздуха [1]). Самое появленіе въ такихъ случаяхъ свободныхъ отрицательныхъ іоновъ въ атмосферѣ можетъ быть обусловлено, по моему, отрицательно наэлектризованною пылью, которая притягиваетъ къ себѣ положительные іоны.

При вулканическихъ изверженіяхъ, сопровождающихся обыкновенно сильными электрическими явленіями, можетъ имѣть навѣрно мѣсто также указанная причина отрицательной электризаціи пыли, пепла и мелкихъ осколковъ. На сильную электризацію выбрасываемыхъ вулканомъ пепла и мелкихъ камней, указываетъ между прочимъ *Клеркъ*, восходившій 8-го мая (н. ст.) вмѣстѣ съ инженеромъ *Шанселемъ* на островѣ Мартиникѣ на Монъ-Пеле во время ея изверженія. Онъ пишетъ по этому поводу: «Мы испытывали все время сильныя электрическія сотрясенія.... Камни дождемъ падали вокругъ насъ. Атмосфера кругомъ была такъ насыщена электричествомъ, что мы скоро должны были повернуть обратно. Насъ преслѣдовалъ ослѣпляющій пепельный дождь» [2]).

Подобныя же изверженія и электрическія дѣйствія, но гораздо болѣе сильныя, происходятъ и на солнцѣ. И въ солнечной атмосферѣ на большихъ высотахъ электрическіе разряды могутъ образовать катодные и рентгеновскіе лучи, которые обладаютъ способностью іонизировать проницаемые ими газы, причемъ отрицательные іоны могутъ служить ядрами сгущенія. Образовавшіяся, такимъ образомъ, наэлектризованныя чрезвычайно мелкія частички будутъ дѣйствіемъ свѣтового давленія выбрасываться изъ солнечной атмосферы во внѣшнее міровое пространство. Эта «космическая пыль», вылетающая изъ солнца, будетъ переносить отрицательное электричество на другія небесныя тѣла. Слѣдовательно, и на «обращенную къ солнцу (дневную) сторону земли будетъ падать дождь отрицательно заряженныхъ частичекъ». Таково основаніе гипотезы *Аррепіуса* о о причинѣ полярныхъ сіяній [3]).

Въ земную атмосферу можетъ, какъ мы видимъ, проникать отрицательно наэлектризованная пыль и снизу и сверху.

Итакъ, какъ извѣстно, сильный вѣтеръ, несущій съ собою пыль, вызываетъ вообще отрицательную электризацію воздуха. Но воз-

---

[1]) *Wilson*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1899. V. 198.

[2]) Газета Новости 14 (27) мая, 1902 г.

[3]) Svante Arrhenius. См. переводъ въ Вѣстникѣ Оп. Физики. 1901 г. № 298—301.

можны случаи, когда при вѣтрѣ обыкновенная положительная электризація атмосфернаго воздуха станетъ увеличиваться. Въ самомъ дѣлѣ, представимъ себѣ, что на большомъ пространствѣ сухой песчаной степи или ледяной поверхности, вѣтеръ сдулъ въ какую-либо сторону всю пыль или снѣгъ, при чемъ они, т. е. пыль или снѣгъ наэлектризовались —, а поверхность земли +. Тогда въ прилегающемъ къ ней слоѣ воздуха отрицательные іоны будутъ притянуты, связаны, а + іоны станутъ свободны и могутъ быть перенесены новымъ вѣтромъ въ другомъ направленіи. Одинъ изъ такихъ довольно рѣдкихъ случаевъ представляетъ въ Европѣ южный вѣтеръ фенъ (Föhn), который именно несетъ положительные іоны, по наблюденіямъ *Эберта* [1]). Происхожденіе и свойства этого вѣтра какъ разъ соотвѣтствуютъ указаннымъ условіямъ.

Такимъ образомъ, нѣкоторыя явленія въ сложной области атмосфернаго электричества нѣсколько разъясняются указаніемъ на причину отрицательной электризаціи пыли.

---

[1]) *H. Ebert*. Physik Z. 1902. № 15.

Опредѣленіе продолжительности удара электрометрическимъ способомъ.

В. Нелюбова.

Въ опытахъ опредѣленія продолжительности удара я примѣнилъ схему, которой въ электрометріи пользуются для измѣренія сопротивленія дурныхъ проводниковъ, а также электрическихъ емкостей. Извѣстный методъ потери заряда. Время, въ теченіе котораго потенціалъ падаетъ отъ нѣкоторой величины V_1 до V_2, въ зависимости отъ емкости проводника c и сопротивленія разрядному току R, выражается такой формулой:

$$T = CR \lg_e \frac{V_1}{V_2} .$$

Если во время контакта тѣлъ при ударѣ будетъ разряжаться конденсаторъ большой емкости (въ моихъ опытахъ 1 микрофарада), то оказывается, всегда возможно подобрать для опредѣленнаго заряда такое сопротивленіе, чтобы время разряда незначительно разнилось отъ времени контакта. Чѣмъ больше начальный зарядъ, тѣмъ больше слѣдуетъ брать сопротивленіе. Если сопротивленіе недостаточно велико, паденіе потенціала значительно увеличивается, иногда рязрядъ сопровождается искрой.

Въ моихъ опытахъ паденіе потенціала не превышало 10 вольтъ, сопротивленіе же равнялось 90 омамъ (для сопротивленія я пользовался реостатикомъ изъ маленькихъ и очень тонкихъ графитовыхъ карандашей, укрѣпленныхъ съ помощью зажимовъ зигзагообразно на эбонитовой пластинкѣ).

Постановка опыта была приноровлена къ тому случаю, для котораго Герцъ даетъ формулу продолжительности удара (центральный ударъ двухъ шаровъ одинаковой массы).

$$T = 2,9432R \sqrt{\frac{25\pi^2(1-\sigma^2)^2\delta^2}{8cE^2}}$$

(здѣсь R — радіусъ шаровъ, δ — плотность, σ — коэфф. Пуассона, E—модуль Юнга, а c — относительная скорость удара. Длины должны быть выражены въ миллиметрахъ. За единицу силы принимается килограммъ).

Два стальные шарика подвѣшены на проволочныхъ нитяхъ къ массивному штативу. Ударяющій шарикъ сообщенъ съ землей, другой, находящійся въ покоѣ до удара, соединяется съ эталономъ емкости въ одну микрофараду, предварительно заряжаемымъ до опредѣленнаго потенціала.

Какъ показываетъ приводимая ниже таблица, наблюденная продолжительность удара T измѣняется со скоростью, слѣдуя закону, близко согласующемуся съ формулой.

Ударъ стальныхъ шаровъ (діаметръ—2 см.).

Высота паденія.	Скорость до удара.	T выч.	Относ. величина.	T набл.	Относ. величина.
1 см.	443 $\frac{\text{мм.}}{\text{сек.}}$	$70{,}2 \times 10^{-6}$ сек.	1,37	$67{,}7 \times 10^{-6}$ сек.	1,50
3 »	767 »	63,6 »	1,24	55,2 »	1,22
7 »	1170 »	58,3 »	1,13	51,5 »	1,12
25 »	2210 »	51,4 »	1	45,2 »	1

Несовпаденіе абсолютныхъ величинъ нужно объяснить тѣмъ, что при вычисленіи времени удара для модуля Юнга была принята величина $20000 \frac{\text{клгр,}}{\text{кв. мм.}}$, на самомъ же дѣлѣ, такъ какъ опытъ производился съ закаленными шариками, приводимое число должно быть увеличено. Для полнаго совпаденія вычисленныхъ результатовъ съ наблюденными, пришлось бы модуль упругости считать $= 28000 \frac{\text{клгр.}}{\text{кв. мм.}}$. Опыты съ незакаленной сталью даютъ въ среднемъ болѣе близкія числа, но въ этомъ случаѣ для избѣжанія деформаціи шариковъ приходится брать шарики меньшихъ размѣровъ, наблюденія вести крайне трудно и за достовѣрность результатовъ поручиться нельзя.

Мнѣ хочется обратить вниманіе еще на вліяніе деформаціи шариковъ. Если шарикъ при ударѣ съ поверхности обивается, наблюденная продолжительность удара все уменьшается, она даже можетъ стать меньше вычисленной по формулѣ; если бы въ началѣ и была больше (какъ это обыкновенно случается). Изъ приведенной выше формулы Герца легко вывести слѣдствіе, что при постоянной массѣ увеличеніе радіуса кривизны шаровъ, должно уменьшать продолжительность удара, и именно въ отношеніи

обратномъ $\sqrt[5]{R}$. Мнѣ кажется, въ томъ, что я наблюдалъ, можно видѣть качественную повѣрку закона.

Опыты съ болѣе мягкими металлами, каковы, напр., мѣдь и латунь даютъ перемѣнные результаты (время удара при той же высотѣ паденія не остается постояннымъ). Очень вѣроятно, здѣсь могло имѣть вліяніе и то обстоятельство, что я употреблялъ шарики, выточенные изъ проволоки. Легко могло явиться мѣстами уплотненіе вещества.

Сжатіе при смѣшеніи хлороформа съ этиловымъ эфиромъ.

А. Н. Георгіевскаго.

Занимаясь въ послѣднее время опредѣленіемъ поверхностныхъ натяженій и капиллярныхъ постоянныхъ смѣсей жидкостей, я замѣтилъ довольно значительное выдѣленіе тепла при смѣшеніи хлороформа съ эфиромъ. Такъ, для смѣси равныхъ объемовъ той и другой жидкости повышеніе температуры составляетъ около 12° (Ц.).

Въ поискахъ за литературой я обратился къ учебнику химіи Оствальда, гдѣ смѣсь хлороформа съ эфиромъ отнесена къ первому роду растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ, т. е. къ такимъ растворамъ, въ которыхъ, между прочимъ, объемъ послѣ смѣшенія не равенъ суммѣ объемовъ составляющихъ жидкостей. Тамъ есть указаніе на изслѣдованія Bussy и Buignet [1]), также наблюдавшихъ выдѣленіе тепла при взаимномъ раствореніи хлороформа и эфира. Болѣе же подробныхъ свѣдѣній относительно измѣненія объема при ихъ смѣшеніи я не нашелъ въ литературѣ.

Первоначально (см. ст. Н. А. Гезехусъ, т. 32, отд. I, стр. 99) я ограничился опредѣленіемъ плотностей смѣсей гидростатическимъ взвѣшиваніемъ, причемъ оказалось, что наблюдаемыя плотности всегда были больше плотностей, вычисленныхъ по формулѣ смѣшенія; наибольшая разница соотвѣтствовала смѣси, содержащей 60% эфира по объему. Выводить однако, изъ моихъ данныхъ какія-либо заключенія касательно величины сжатія я не рѣшился, такъ какъ примѣненіе гидростатическаго способа къ летучимъ жидкостямъ можетъ вызвать нѣкоторое сомнѣніе, и полученные выше результаты можно было бы объяснить не однимъ только сжатіемъ. Именно, эфиръ испаряется изъ смѣси быстрѣе хлороформа; плотность смѣси, находящейся при взвѣшиваніи въ открытомъ сосудѣ, увеличивается и, очевидно, это увеличеніе плотности за данный промежутокъ вре-

[1]) Ann. d. ch. et d. ph. (4) 1865.

мени больше всего для смѣсей изъ равныхъ объемовъ составляющихъ жидкостей.

Минувшимъ лѣтомъ въ Физической лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи мною выполнена была работа съ цѣлью опредѣлить болѣе точнымъ методомъ величину сжатія при взаимномъ раствореніи хлороформа съ эфиромъ, а также найти процентный составъ той смѣси, для которой имѣетъ мѣсто наибольшее сжатіе. Результаты этой работы и составляютъ предметъ настоящей статьи.

За методомъ не пришлось идти далеко: способъ опредѣленія плотностей легко испаряющихся жидкостей подробно разработанъ Менделѣевымъ въ его классическомъ изслѣдованіи: «О соединеніи спирта съ водой». За всѣми подробностями, касающимися обращенія съ его пикнометрами, калибровки трубокъ пикнометра, составленія смѣсей, переливанія жидкостей и наполненія ими пикнометра, и проч., отсылаю къ вышеупомянутому сочиненію. Замѣчу только, что на трубки пикнометра поверхъ пробочекъ часто надѣваютъ еще стеклянные колпачки: мой пикнометръ имѣлъ только пришлифованныя пробочки. При взвѣшиваніи эти пробочки никогда не сбрасывались давленіемъ извнутри, такъ какъ температуры ваннъ, въ которыя погружался пикнометръ передъ отдѣльными взвѣшиваніями, были близки къ температурѣ вѣсовъ. Помимо того контрольные опыты показали, что испареніе у пробочекъ моего пикнометра даже въ случаѣ чистаго эфира было весьма мало: въ теченіе получаса вѣсъ пикнометра съ жидкостью уменьшался всего на 0,2 мгр., что́ лежитъ на предѣлѣ точности моихъ взвѣшиваній. Каждое же взвѣшиваніе продолжалось не болѣе 2-хъ минутъ; поэтому можно считать, что за время взвѣшиванія испаренія жидкости не происходило.

Вѣсы, служившіе для взвѣшиваній пикнометра, были обыкновенные химическіе (Сарторіуса). Опредѣленія положенія нуля вѣсовъ обнаружили колебаніе его въ предѣлахъ 0,5 дѣл. шкалы, что́ при средней чувствительности (3,5 дѣл. шк. на 1 мгр.) вѣсовъ соотвѣтствуетъ менѣе, чѣмъ 0,2 мгр. Крупный разновѣсъ — латунный, никкелированный (платинированный?), десятыя-же и сотыя граммма — изъ алюминіевой проволоки. Всѣ разновѣски сличены между собой дважды: до работы и послѣ ея окончанія. Гирьки въ 1 гр. и въ 50 гр. сравнены съ нормальнымъ платиновымъ разновѣсомъ въ Главной Палатѣ мѣръ и вѣсовъ. Гидростатическимъ взвѣшиваніемъ опредѣлены были также и плотности отдѣльныхъ крупныхъ гирекъ. По этимъ даннымъ составилась слѣдующая таблица для поправокъ вѣса всего разновѣса:

Разно-вѣски.	Вѣса въ пустотѣ.	Плотности.	Разно-вѣски.	Вѣса въ пустотѣ.	Вѣса въ воздухѣ.
50 гр.	49,9992 гр.	не опредѣлена	0,5 гр.	0,5000 гр.	0,4999 гр.
20 »	19,9995 »	8,528	0,2 »	0,2000 »	0,1999 »
2̇0 »	19,9997 »	8,520	0,̇2 »	0,2001 »	0,2000 »
10 »	9,9997 »	8,513	0,1 »	0,0999 »	0,0999 »
5 »	4,9999 »	8,476	0,05 »	0,0499 »	0,0499 »
2 »	1,9998 »	8,526	0,02 »	0,0199 »	0,0199 »
2̇ »	1,9999 »	8,490	0,̇02 »	0,0199 »	0,0199 »
1 »	0,9998 »	не опредѣлена	0,01 »	0,0099 »	0,0099 »

При всѣхъ поправкахъ на взвѣшиваніе въ воздухѣ я пользовался таблицами Менделѣева [1]), гдѣ даны плотности воздуха съ среднимъ содержаніемъ водяныхъ паровъ для наблюдаемой неисправленной высоты ртутнаго столба и для данной температуры.

При составленіи смѣсей, взвѣшиваніе велось на гидростатическихъ болѣе грубыхъ вѣсахъ съ точностью до 0,01 гр. Каждая смѣсь имѣла объемъ около 100 куб. с.; слѣд., погрѣшность въ опредѣленіи процентнаго содержанія составляющихъ жидкостей для среднихъ смѣсей около 0,03°/₀. Для смѣсей съ малымъ содержаніемъ одной изъ жидкостей погрѣшность нѣсколько болѣе, но интересъ представляли именно среднія смѣси съ содержаніемъ отъ 30°/₀ до 70°/₀ хлороформа или эфира. Какъ при опредѣленіяхъ плотностей пикнометромъ, такъ и при составленіи смѣсей, взвѣшиваніе производилось по способу Борда: онъ надежнѣе и прямѣе ведетъ къ цѣли.

Опредѣленіе емкости пикнометра произведено со свѣжеперегнанной водой, прокипяченной и остуженной передъ наполненіемъ ею пикнометра въ колбѣ изъ тугоплавкаго стекла. Плотность воды взята изъ извѣстныхъ таблицъ Фолькманна. Температура, при которой опредѣлена емкость пикнометра, была отлична отъ температуръ тѣхъ ваннъ, въ которыя погружался передъ взвѣшиваніемъ пикнометръ со смѣсями; поэтому вводилась поправка на измѣненіе емкости вслѣдствіе расширенія стеклянной оболочки. За коэффиціентъ рас-

[1]) О соединеніи спирта съ водой. 1865, стр. 54.

ширенія стекла принято число 0,000024. Въ виду малыхъ разностей температуръ, я имѣлъ право сдѣлать это, такъ какъ этотъ коэффиціентъ для обыкновеннаго стекла, какъ и для пикнометровъ, служившихъ Менделѣеву, колеблется между 0,000022 и 0,000027 [1]).

Постоянныя для моего пикнометра [2]) слѣдующія:

Вѣсъ въ пустотѣ 49,9669 грамм.

Воздухоизмѣщаемость пикнометра 55,35 куб. сант.

Емкость пикнометра 30,93 куб. сант.

Емкость пикнометра до дѣленія {лѣв. тр.: 18,7, прав. тр.: 25,4}, при 21,°15: 30,6574 куб. сант.

Емкость одного дѣленія лѣв. тр.: 0,00054 куб. сант.

» » » прав. » 0,00052 » »

Измѣненіе емкости пикнометра на 1°, вслѣдствіе расширенія стекла: 0,00072 куб. сант.

Все предыдущее позволяетъ считать въ плотностяхъ вѣрными около пяти десятичныхъ знаковъ.

Каждый термометръ, помимо опредѣленія на немъ точки нуля, сравненъ при среднихъ температурахъ съ термометромъ Саллерона $\left(\frac{1^\circ}{10}\right)$, для котораго опредѣлены точки нуля и кипѣнія воды при соотвѣтственномъ атмосферномъ давленіи. Внутренній каналъ послѣдняго не калиброванъ. Термометръ пикнометра имѣетъ шкалу (до 42°), дѣленную на $\frac{1^\circ}{10}$. Отсчетъ показаній термометра производился въ зрительную трубку съ большимъ увеличеніемъ. Предѣлъ точности въ опредѣленіи температуръ считаю 0°,03 (Ц.).

Имѣть подъ руками чистый эфиръ не представляетъ большихъ затрудненій. Обыкновенно очистка его состоитъ въ слѣдующемъ: взбалтываютъ продажный эфиръ съ нѣкоторымъ количествомъ воды, верхній болѣе легкій растворъ воды въ эфирѣ осушаютъ металлическимъ натріемъ и производятъ перегонку надъ послѣднимъ. Я такъ и поступалъ. Плотность моего эфира, опредѣлявшаяся въ началѣ и концѣ работы, была слѣдующая:

---

[1]) Id., стр. 39.

[2]) Пикнометръ также, какъ и вѣсы Сарторіуса и разновѣсъ изъ Спб. Технологическаго института.

Время опредѣленія.	d_t	t	d_{20}
16 іюля.	0,71175	21,°51	0,71353
10 августа	0,71285	20,°69	0,71366
10 »	0,70970	23,°36	

Послѣдній столбецъ содержитъ плотности, вычисленныя по формулѣ: $d_{20}=d_t\ [1+0,00166(t-20)]$, причемъ коэффиціентъ расширенія эфира найденъ по даннымъ 10 августа. Какъ видно, плотность эфира къ концу работы немного увеличилась (на 0,02%).

Труднѣе получить чистый хлороформъ. Въ моемъ распоряженіи были: обыкновенный хлороформъ и хлоралъ-хлороформъ Шеринга. Первый очищенъ взбалтываніемъ его съ сѣрной кислотой; слитый нижній слой отстоявшейся смѣси насыщенъ содой и перегнанъ съ хлористымъ кальціемъ. Плотность такого хлороформа при 20°,66 получилась равною 1,48575. Опредѣленіе плотности хлоралъ-хлороформа Шеринга дало:

при 20°55 — 1,47564.

Послѣ перегонки съ хлор. кальціемъ при 21°63 — 1,47993.

Не вдаюсь въ причины, почему плотность послѣдняго хлороформа меньше очищеннаго обыкновеннаго, зная, что препараты Шеринга считаются лучшими по своей чистотѣ. Въ моей цѣли было имѣть достаточное количество хлороформа опредѣленной плотности; поэтому я смѣшалъ оба хлороформа, и произведя вышеуказанную очистку, перегналъ съ хлористымъ кальціемъ. Плотность хлороформа, служившаго мнѣ для составленія смѣсей, опредѣлялась 3 раза и приведена въ слѣдующей таблицѣ:

Время опредѣленія.	d_t	t	d_{20}
20 іюля	1,47545	20,°87	1,47708
2 августа	1,47477	21,°13	1,47691
9 »	1,47599	20,°47	1,47688
9 »	1,46969	23,°81	1,47688

Противъ ожиданія послѣднія плотности получились еще меньше. Плотности при 20° вычислены по формулѣ: $d_{20}=d_t[1+0,00128(t-20)]$;

коэффиціентъ расширенія хлороформа опредѣленъ по даннымъ 9-го августа. Уменьшеніе плотности хлороформа за время работы составляетъ около 0,02°/₀.

Нижеприведенная таблица содержитъ численные результаты всѣхъ моихъ опредѣленій. Плотности смѣсей отнесены, какъ и выше, къ водѣ при 4° (въ пустотѣ).

№ смѣси.	Время опред.	Вѣс. °/₀ хлор.	Объемн. °/₀ хлор.	d_t	t	Сжатіе въ °/₀.	Повыш. темпер. при смѣшеніи.
1	10 іюня	77,08	61,75	1,20521	19°89	1,13	9°,7
2	1 авг.	21,48	11,67	0,80769	20°93	0,76	незамѣтно.
3	2 »	53,12	35,37	0,99579	21°04	1,37	9°,1
4	2 »	84,36	72,27	1,27517	20°70	0,87	6°,5
5	3 »	51,94	34,30	0,98707	21°44	1,39	9°,6
6	7 »	73,93	57,80	1,16720	21°69	1,30	10°,6
7	7 »	61,30	43,40	1,05847	20°61	1,41	11°,6
8	8 »	44,59	28,00	0,93859	20°58	1,28	9°,6
9	8 »	59,68	41,69	1,04628	21°35	1,57(?)	11°,6
10	9 »	76,39	60,98	1,19368	19°58	1,16	11°,1
10	9 »	»	»	1,19029	21°70	»	»
11	10 »	87,85	77,74	1,31594	20°31	0,73	8°,1
11	10 »	»	»	1,31059	23°40	»	»
12	12 »	94,01	88,35	1,39198	20°78	0,39	4°,6

Смѣсь № 1 относится къ моимъ предварительнымъ опытамъ, а потому плотность ея несравнима съ плотностями другихъ смѣсей.

При вычисленіи сжатія я пользовался формулой: $\frac{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} - \frac{p}{d}}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$. 100, гдѣ p_1 и d_1, p_2 и d_2 суть вѣса и плотности хлороформа и эфира, взятыхъ для смѣшенія, а p и d—вѣсъ и плотность смѣси. Сначала я полагалъ свести плотности всѣхъ смѣсей къ 20° и при этой температурѣ уже опредѣлять величины сжатій. Однако оказа-

лось, что коэффиціенты расширеній смѣсей не могутъ быть заранѣе, вычислены, т. е. что они не подчиняются простой линейной зависимости:

$$\alpha = \alpha_1 - \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{100} k_1, \text{ гдѣ } \alpha_1 \text{ и } \alpha_2$$

коэффиціенты расширенія эфира и хлороформа, k_1—объемный процентъ хлороформа. Такъ для смѣсей №№ 10 и 11 получились слѣдующіе коэффиціенты:

№ смѣси.	α набл.	α выч.	Разность.
10	0,00134	0,00143	— 9
11	0,00132	0,00136	— 4

Вообще можно сказать, что *коэффиціенты расширенія смѣсей хлороформа съ эфиромъ измѣняются съ процентнымъ содержаніемъ одной изъ жидкостей по кривой, обращенной своей выпуклостью къ оси абсциссъ* (процентъ составл. жидк.).

Поэтому сжатіе отнесено къ температурѣ опредѣленія плотности смѣси (см. табл.). Поправка же на температуру въ плотностяхъ хлороформа и эфира сдѣлана по вышеприведеннымъ ихъ коэффиціентамъ расширенія.

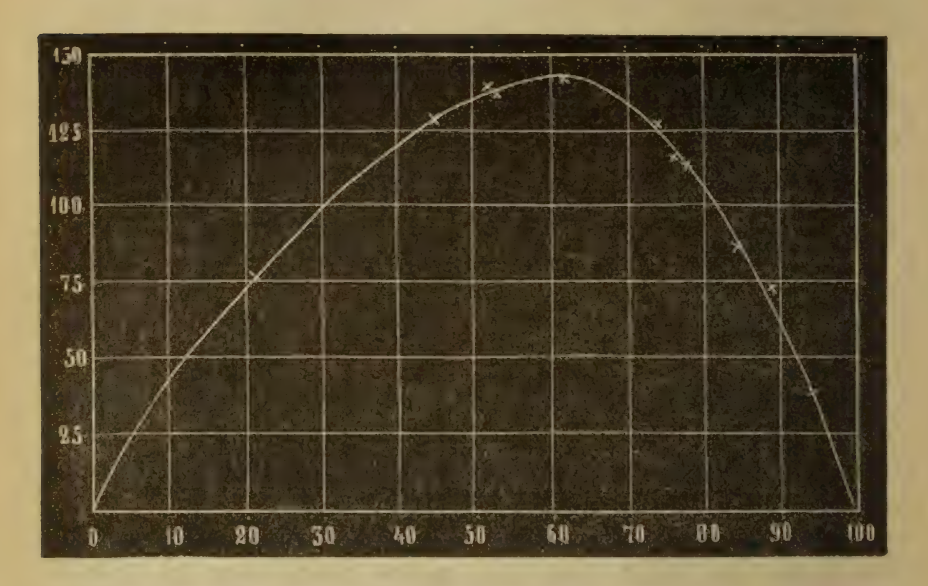
Для смѣси № 9 получилось сжатіе слишкомъ большое: оно откинуто, какъ заключающее въ себѣ погрѣшность.

Въ послѣднемъ столбцѣ дано приблизительное измѣненіе температуры при смѣшеніи; измѣрялось оно особымъ маленькимъ термометромъ, лежавшимъ въ стклянкѣ со смѣсью,

На прилагаемомъ чертежѣ построена кривая сжатія по вышеприведеннымъ даннымъ: на оси абсциссъ отложены процентныя содержанія (по вѣсу) хлороформа, на оси ординатъ соотвѣтствующія сжатія. Изъ хода кривой видно, что наибольшее сжатіе имѣетъ мѣсто въ смѣси 60% — 63% вѣсов. хлороформа. Такимъ образомъ подтверждается правильность моихъ предварительныхъ, упомянутыхъ въ началѣ статьи, опредѣленій (см. стр. 565), гдѣ наибольшое сжатіе соотвѣтствовало смѣси съ 40% объемн. хлороформа.

Если принять въ основу имѣющее большую степень вѣроятности допущеніе, что при смѣшеніи двухъ жидкостей наибольшое сжатіе отвѣчаетъ составу смѣси $mA + nB$, гдѣ m и n — цѣлыя числа, A и B—частичные вѣса жидкостей, то легко видѣть, что въ случаѣ

хлороформа съ эфиромъ $m=n=1$. Дѣйствительно, частичный вѣсъ хлороформа 119,5, эфира—74; слѣд., смѣсь $CHCl_3+(C_2H_5)_2O$ содержитъ около 62% вѣсов. хлороформа, что весьма близко къ составу смѣси № 7.



Результаты настоящей работы можно выразить такъ:

1) *Наибольшое сжатіе при взаимномъ раствореніи хлороформа и эфира въ предѣлахъ 20°—22° (Ц.) составляетъ 1,4%, и*

2) *Оно близко отвѣчаетъ смѣси состава* $CHCl_3+(C_2H_5)_2O$.

ПРОТОКОЛЪ

209 (259)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

12-го ноября 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 40 членовъ.

1. Предсѣдатель сообщаетъ о кончинѣ П. М. Новикова и Д. А. Лачинова; по предложенію предсѣдателя присутствующіе почтили вставаніемъ память покойныхъ сочленовъ.

2. Предсѣдатель сообщаетъ о предложеніи Argus de la Presse присылать вырѣзки изъ журналовъ всего міра, въ которыхъ упоминается о Ж. Р. Ф.-Х. О. въ обмѣнъ на два экземляра журнала Общества. Рѣшено согласиться на таковой обмѣнъ.

3. Предсѣдатель сообщаетъ о поступленіи въ библіотеку Отдѣленія перваго тома нѣмецкаго перевода Курса Физики О. Д. Хвольсона, присовокупляя, что наконецъ-то иностранные ученые узнаютъ о работахъ русскихъ физиковъ, которыя столь полно излагаются въ курсѣ О. Д. Хвольсона.

4. Дѣлопроизводитель сообщаетъ о желаніи вступить въ члены Отдѣленія слѣдующихъ лицъ: Дмитрія Максимиліановича Сокольцова, штабсъ-капитана Военной Электротехнической школы (рекомендуютъ: В. К. Лебединскій, В. Ф. Миткевичъ, Н. А. Булгаковъ); Михаила Викторовича Иванова, инспектора Главной Палаты мѣръ и вѣсовъ (рекомендуютъ: Н. Г. Егоровъ, И. А. Лебедевъ, В. К. Лебединскій); Маріи Даниловны Петровой, окончившей высшіе женскіе курсы (рекомендуютъ: О. Д. Хвольсонъ, С. Я. Терешинъ, Н. А. Булгаковъ).

5. В. Н. Нелюбовъ дѣлаетъ сообщеніе: «Электрометрическій способъ опредѣленія продолжительности удара».

Замѣчанія дѣлаютъ А. Л. Гершунъ, В. Ф. Миткевичъ, Н. А. Гезехусъ, А. А. Петровскій.

А. Л. Гершунъ сообщаетъ гальванометрическій способъ Сабина опредѣленія короткихъ промежутковъ времени, употребляемый при изученіи полета снарядовъ.

А. С. Поповъ напоминаетъ, что въ 1876 г., совмѣстно съ А. С. Степановымъ онъ примѣнялъ методъ Сабина (съ баллистическимъ гальванометромъ).

6. В. В. Николаевъ дѣлаетъ сообщенія: а) «объ электростаціонарномъ полѣ въ электролитахъ», б) «о внутреннихъ зарядахъ на поверхности раздѣла разнородныхъ проводниковъ и внутри неоднородныхъ проводниковъ»; в) «о звучаніи вольтовой дуги подъ вліяніемъ магнита».

Замѣчанія дѣлаютъ В. Ф. Митксвичъ, А. А. Добіашъ; Н. В. Поповъ замѣчаетъ, не производится ли въ опытахъ В. В. Николаева явленія взаимодѣйствія тѣлъ гидродинамическими явленіями, какъ въ опытахъ Бьеркнеса, причиняемыми электризаціей этихъ тѣлъ.

Докладчикъ выражаетъ благодарность студ. Залкинду, помогавшему въ постановкѣ опытовъ.

7. О. Д. Хвольсонъ дѣлаетъ сообщеніе: «о приборѣ Ричи».

8. П. В. Котурницкій дѣлаетъ сообщеніе: «Выводъ характеристическаго уравненія по коэффиціентамъ кубическаго расширенія и сжатія тѣлъ».

Замѣчанія дѣлаютъ Н. А. Гезехусъ и А. А. Брандтъ.

9. А. Л. Гершунъ дѣлаетъ сообщеніе: «Замѣтки по оптикѣ». Докладчикъ во 1-хъ излагаетъ теорію тѣхъ измѣненій въ пучкѣ параллельныхъ плоскополяризованныхъ лучей (волнъ различной длины), которыя вноситъ кварцевая чичевица, и примѣняетъ эту теорію къ вопросу объ устройствѣ спектрофотометровъ для изученія поляризаціонныхъ явленій въ ультрафіолетовой части спектра.

Во 2-хъ, излагаетъ упрощенный имъ способъ Аббе для опредѣленія фокуснаго разстоянія чечевицы.

Дѣлаетъ замѣчаніе Ѳ. Ѳ. Петрушевскій.

Присутствующіе благодарятъ докладчика за интересное сообщеніе.

Въ библіотеку Отдѣленія поступило:

O. D. Chwolson. Lehrbuch der Physik. Erster Band. Uebersetzt von H. Pflaum. Vorlag Vieweg und Sohn. Braunschweig. 1902.

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

Томъ XXXIV.

ЧАСТЬ ФИЗИЧЕСКАЯ

издана подъ редакціею

И. И. Боргмана, а послѣ него **Н. Булгакова.**

Корректуру держалъ Е. Роговскій.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.




С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демакова, Новый пер., д. № 7.
1902.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Опредѣленіе точки кипѣнія жидкаго водорода посредствомъ термометра съ газообразными водородомъ и геліемъ. *Дьюаръ* (Dewar. Ann. de ch. et de ph. **7**, 1901, pp. 417—432). Въ предыдущемъ мемуарѣ (1898 г.) авторъ далъ для температуры кипѣнія жидкаго водорода, измѣренной по примѣненію электрическаго сопротивленія платиновой проволоки, значеніе —238°,4 C. Въ настоящей работѣ Dewar пользовался газовымъ термометромъ съ постояннымъ объемомъ. Въ первомъ опытѣ термометръ былъ наполненъ электролитическимъ водородомъ, имѣвшимъ при 0° C. упругость около $^3/_8$ атм. Этотъ опытъ далъ для температуры кипѣнія жидкаго водорода — 253°, а для кипѣнія жидкаго кислорода—182°,2. Результаты опытовъ съ термометромъ, наполненнымъ водородомъ, полученнымъ изъ насыщеннаго имъ палладія, таковы: темп. кипѣнія жидкаго водорода = —253°,37 и —252°,81, темп. кипѣнія жидкаго кислорода = —182°,67. Термометръ, наполненный кислородомъ, далъ для температуры кипѣнія жидкаго кислорода числа, близкія къ вышеуказаннымъ.

Опредѣляя кислороднымъ термометромъ темп. кипѣнія жидкаго воздуха и термометромъ съ углекислымъ газомъ темп. возгонки твердой углекислоты, Dewar пришелъ къ такому выводу: „Газъ, сложный и простой, упругость котораго при 0° C. не больше 1 атм., можно употреблять для опредѣленія его собственной температуры кипѣнія посредствомъ термометра съ постояннымъ объемомъ".

Термометръ, наполненный геліемъ, содержавшимъ около $7^1/_2{}^0/_0$ неона, далъ для точки кипѣнія жидкаго водорода —252°,84 C. Отсюда авторъ вывелъ заключеніе, что температура кипѣнія неона не выше 34° абсол. = 239° C. Въ среднемъ получилось, что температура кипѣнія жидкаго водорода=—252°,5 или 20,°5 абс. и температура кипѣнія жидкаго кислорода = —182°,25.

Д. Крыжановскій.

Абсолютныя значенія магнитныхъ элементовъ къ 1 января 1902 г. *Муро* (Moureau C. R. **134**, p. 41, 1902). Вслѣдствіе устройства электрическаго трамвая вблизи магнитной обсерваторіи въ Паркѣ С. Моръ (Parc S. Maure) показаніе приборовъ стало ненадежно и пришлось устроить новую обсерваторію въ Val-Joyeux въ 9 километрахъ къ ONO отъ Версаля, на долготѣ 0° 19′ 23″ къ западу отъ Парижа и на широтѣ 48° 49′16″ N. Магнитографъ Маскара, установленный въ декабрѣ мѣсяцѣ 1900 г., дѣйствовалъ въ теченіе всего 1901 года вполнѣ исправно. Записи его сняты для каждаго часа за цѣлый годъ.

Значенія магнитныхъ элементовъ для 1 января 1802 г. получены изъ всѣхъ часовыхъ значеній для 31 декабря 1901 г. и 1 января 1902 г., причемъ эти наблюденія приводились къ абсолютнымъ величинамъ по наблюденіямъ, произведеннымъ до и послѣ 1 января.

Абсолютныя величины къ 1 января 1902 г. въ обсерваторіи Val-Joyeux были слѣдующія:

Восточное склоненіе . .	15°10′,35
Наклоненіе	65°58′,2
Горизонтальная составл.	0,19684
Вертикальная „	0,42156
Полная сила	0,46525

Вѣковыя измѣненія магнитныхъ элементовъ въ 1901 г. въ обсерваторіи Val-Joyeux были:

Склоненіе	— 4′,05
Наклоненіе	— 1′,07
Горизонтальная составл.	+ 0,00022
Вертикальная „	— 0,00005
Полная сила	+ 0,00005

Вслѣдствіе проведенія электрическихъ трамваевъ, магнитныя наблюденія въ Ниццѣ и Перпиньянѣ не представляютъ достаточной гарантіи, и потому въ нынѣшнемъ году не приведены.

С. С—въ.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Скорость свѣта. *Майкельсонъ*, (A. A. Michelson. Phil. Mag, **3**, 1902 330 [1]).

Идея опытнаго измѣренія скорости свѣта принадлежитъ *Араго*: онъ видѣлъ въ этомъ критерій для сужденія о правильности одной изъ двухъ современныхъ ему теорій свѣта. И послѣ классическихъ опытовъ *Фуко* и *Физо* перевѣсъ, какъ извѣстно, остался на сторонѣ волнообразной теоріи.

Эти, а также и послѣдующіе опыты выяснили, что опытное опредѣленіе истинной величины (V) скорости свѣта настолько точно, что является возможнымъ обратное, и притомъ болѣе цѣлесообразное рѣшеніе той задачи, которая была предпринята первоначально для опредѣленія самой скорости свѣта. Именно, скорость свѣта въ совокупности съ астрономическими данными даетъ для солнечнаго разстоянія гораздо болѣе точное значеніе, нежели рѣдкія наблюденія надъ прохожденіемъ Венеры по диску солнца.

Сказанное станетъ яснымъ, если сопоставить приводимыя проф. *Гаркнессомъ* числа (астрономическія наблюденія) для солнечнаго параллакса:

$$8''.78 \pm 0.05$$

съ собранными проф. *Тоддомъ* результатами косвеннаго опредѣленія средняго экваторіальнаго горизонтальнаго параллакса по скорости свѣта и по астрономическимъ даннымъ:

$$8''.808 \pm 0.006.$$

(Соотвѣтствующій средній радіусъ земной орбиты: 149,345,000 километровъ).

Отсюда вытекаетъ, что опредѣленіе солнечнаго параллакса по скорости свѣта даетъ результатъ разъ въ десять болѣе точный, нежели непосредственныя астрономическія наблюденія, и что относительная ошибка приэтомъ равна приблизительно одной тысячной.

По электромагнитной теоріи свѣта *Максвелля* отношеніе между электростатической и электромагнитной единицами количества электричества, обыкно-

[1]) Два реферата помѣщаются въ большемъ объемѣ, чѣмъ обыкновенно принято, въ виду высокаго интереса статей Майкельсона и Кельвина.

Прим. ред.

венно обозначаемое буквою v, должно быть равно скорости свѣта, и точное согласіе въ результатахъ опытныхъ опредѣленій v и V могло бы служить самымъ вѣскимъ аргументомъ въ пользу вышеупомянутой теоріи.

Въ докладѣ на Международномъ Конгрессѣ физиковъ *Абрагамъ* сдѣлалъ слѣдующій сводъ опредѣленіямъ v:

Гимштедтъ	3.0057×10^{10}
Роза	3.0000×10^{10}
Дж. Дж. Томсонъ	2.9960×10^{10}
Абрагамъ.	2.9913×10^{10}
Пелля	3.0092×10^{10}
Хурмузеску	3.0010×10^{10}
Перо и Фабри	2.9973×10^{10}

За истинное значеніе для v (съ точностью до одной тысячной) *Абрагамъ* принимаетъ среднюю величину:

$$v = 3.0001 \times 10^{10},$$

выражая однако желаніе, чтобы были поставлены новые опыты съ цѣлью возможно точнаго опредѣленія величины v.

Съ другой стороны на томъ же Конгрессѣ *Блондло* и *Гуттонъ* свели итогъ лучшимъ опредѣленіемъ скорости распространенія герцовскихъ волнъ:

Блондло.	302,200	кил.	сек.
Блондло.	296,400	„	„
	298,000	„	„
Троубриджъ и Дуэнъ. . . .	300,300	„	„
Макъ-Линъ.	299,110	„	„
Сондерсъ	298,200	„	„
	299,700	„	„

Среднее изъ этихъ опредѣленій:

$$299{,}130 \pm 1000.$$

Въ виду близкаго равенства трехъ величинъ: скорости свѣта, отношенія электростатической единицы къ электромагнитной и скорости распространенія герцовскихъ волнъ, весьма важнымъ является вопросъ, приближенно ли это равенство или же эти три величины абсолютно тожественны. Для этого желательно въ будущемъ не только возможно болѣе точное опредѣленіе скорости электромагнитныхъ волнъ, но и знаніе степени точности при подобныхъ опредѣленіяхъ. Нѣкоторое несогласіе въ численныхъ значеніяхъ этихъ трехъ величинъ еще не говоритъ противъ электромагнитной теоріи; напротивъ, можно напередъ сказать, что точность опредѣленія двухъ послѣднихъ не столь велика, какъ точность при опредѣленіи скорости свѣта.

Чтобы оцѣнить степень, точности измѣреніи V, возьмемъ слѣдующую таблицу изъ доклада проф, *Ньюкомба*:

1) Фуко, 1862.	298,000
2) Корню (1), 1874	298,500
3) Корню (2), 1878.	300,400
4) Корню (2) (вычисленія Листинга) . . .	299,990
5) Юнгъ и Форбесъ, 1880—1881. . . .	301,382

6) Майкельсонъ (1) 299,910
7) Майкельсонъ (2). 299,853
8) Ньюкобъ (отдѣльные результаты). . . . 299,860
9) Ньюкомбъ (всѣ наблюденія) 299,810

Эти опредѣланія имѣютъ весьма различный вѣсъ. Результаты (1), (2) и (6) представляютъ собою только первое приближеніе, (5) содержитъ постоянную ошибку.

На Международномъ конгрессѣ въ 1900 г. *Корню* выразилъ слѣдующія сомнѣнія касательно способа вращающагося зеркала:

1) Приложимы-ли обыкновенные законы отраженія къ случаю быстро вращающагося зеркала?

2) Приложимы-ли тѣ же законы въ случаѣ, если лучъ свѣта движется со скоростью, сравнимой со скоростью свѣта?

3) Не обусловливается-ли смѣщеніе изображенія увлеченіемъ свѣтовыхъ волнъ воздушнымъ вихремъ, вызываемымъ вращеніемъ зеркала?

Послѣ тщательнаго разбора критики Корню *Лоренцомъ* всѣ подобныя сомнѣнія разсѣиваются, и за наиболѣе вѣроятное значеніе для V должно принять:

$$V = 299,890 \pm 60,$$

какъ комбинацію вышеприведенныхъ опредѣленій (4), средняго изъ (6) и (7), и (9).

Такая значительная точность въ опредѣленіи скорости свѣта не мѣшаетъ желать еще новыхъ ея измѣреній, и авторъ предлагаетъ способъ, на который навели его опыты надъ „относительнымъ движеніемъ земли и свѣтоноснаго эфира".

Сущность новаго способа состоитъ въ комбинаціи рѣшетки съ вращающимся зеркаломъ, комбинаціи, дѣйствующей на подобіе зубчатаго колеса, при чемъ разстояніе между чертами рѣшетки замѣняетъ собою разстояніе между зубцами, радіусъ-же колеса есть разстояніе рѣшетки отъ вращающагося зеркала. Такимъ образомъ, способъ представляетъ соединеніе способовъ *Фуко* и *Физо*.

Схема опыта слѣдущая: Свѣтъ отъ щели проходитъ чрезъ слегка посеребренную стеклянную пластинку и чечевицу и, отражаясь отъ верхней половины вращающагося зеркала, даетъ на поверхности рѣшетки изображеніе щели. Далѣе лучи свѣта, отраженные рѣшеткой, падаютъ на нижнюю половину тогоже вращающагося зеркала, отражаются, проходятъ чрезъ вторую чечевицу и даютъ второе изображеніе щели на отдаленномъ неподвижномъ зеркалѣ. Послѣ отраженія отъ послѣдняго зеркала свѣтъ проходитъ въ послѣдовательномъ обратномъ порядкѣ тотъ-же путь и, частью отразившись отъ вышеупомянутой посеребренной пластинки, можетъ быть наблюдаемъ помощью окуляра.

При расчетѣ точности этого способа авторъ принимаетъ, что разстояніе рѣшетки до вращающаго зеркала составляетъ 3 метра, ширина вращающагося зеркала 6 см., разстояніе между чертами рѣшетки 0,1 мм. число оборотовъ зеркала 250 и разстояніе до неподвижнаго зеркала 3 километра. При этихъ условіяхъ точность опредѣленія около одной стотысячной, такъ что скорость свѣта возможно будетъ измѣрить съ точностью до 5 и менѣе километровъ, Вмѣстѣ съ тѣмъ должно надѣяться, что способъ этотъ уничтожитъ несогласіе, существующее между результатами опытовъ Фуко и Физо. *Анг.*

*

Теорія Эпинуса, какъ теорія электрическихъ атомовъ *Кельвина* (*Lord Kelvin*. Phil. Mag. 3, 1902).

Авторъ проводитъ новый взглядъ на электрическія явленія, исходя изъ унитарной теоріи *Эпинуса* и предполагая, что электрическая жидкость этой теоріи представляетъ изъ себя собраніе чразвычайно малыхъ атомовъ. Послѣдніе онъ называетъ *электріонами*. Что касается до электрическихъ свойствъ электріоновъ, то, хотя Эпинусъ и его послѣдователи приписывали электрической жидкости свойства положительнаго электричества, авторъ находитъ болѣе основательнымъ приписать своимъ электріонамъ свойства *отрицательнаго* (смоляного) электричества, особенно въ виду катодныхъ явленій (движеніе частицъ отъ катода) въ пустотѣ и разрѣженныхъ газахъ. Электріоны имѣютъ конечные размѣры, но по своей малости сравнительно съ атомами вѣсомой матеріи могутъ быть разсматриваемы, какъ матеріальныя точки, заряженныя отрицательно. Атомы матеріи, которые авторъ предполагаетъ сферическими, проявляютъ свойства положительнаго (стекляннаго) электричества.

Электріоны проникаютъ такъ же свободно черезъ пространство, занимаемое болѣе крупными, сравнительно съ ними, атомами вѣсомой матеріи, какъ и чрезъ пространство, незанимаемое послѣдними.

Между двумя электріонами, также какъ и между двумя атомами матеріи, существуютъ отталкивательныя силы, дѣйствующія по закону обратной пропорціональности квадрату разстоянія. Касательно же силы притяженія между электріономъ и атомомъ при различныхъ взаимныхъ ихъ положеніяхъ, авторъ принимаетъ, что до тѣхъ поръ пока электріонъ не проникъ въ атомъ, эта сила дѣйствуетъ обратно пропорціонально квадрату разстоянія между электріономъ и центромъ атома, что эта сила не претерпѣваетъ разрыва непрерывности при переходѣ электріона черезъ поверхность атома, и что внутри атома она уменьшается до нуля пропорціонально разстоянію электріона до центра атома. Послѣднее предположеніе равносильно предположенію равномѣрнаго распредѣленія внутри атома такого идеальнаго электрическаго вещества (согласно вышеприведенному — положительнаго), безконечно-малыя части котораго отталкиваютъ безконечномалыя части этого же вещества въ другихъ атомахъ, и притягиваютъ электріоны по закону обратной пропорціональности квадрату разстоянія.

Число электріоновъ, необходимое для *нейтрализаціи* атома или группы атомовъ матеріи различно для различныхъ атомовъ. Оно опредѣляется тѣмъ условіемъ, что количество электричества въ нейтрализующихъ электріонахъ должно быть равно количеству противоположнаго электричества въ нейтрализуемыхъ атомахъ. Въ этомъ смыслѣ авторъ предлагаетъ названія атомовъ *моноэлектріоническій*, *біэлектріоническій*, *три*,-*тетра-и полиэлектріоническій* атомы. Число нейтрализующихъ электріоновъ можетъ быть и дробнымъ. Напр., нейтральная (не проявляющая электрическихъ свойствъ) частица двуатомнаго газа (кислородъ, азотъ, водородъ, хлоръ) можетъ содержать три или вообще нечетное число электріоновъ, такъ что отдѣльные атомы O, N, H и Cl, если только они существуютъ отдѣльно, должны быть наэлектризованы положительно или отрицательно, но не могутъ быть электрически нейтральными.

Возможно, что различныя свойства атомовъ различныхъ веществъ обуслoвливаются частью и числомъ нейтральзующихъ электріоновъ. Хотя, съ другой стороны, эти различія могутъ объясняться всецѣло различіемъ законовъ взаимодѣйствія между атомами.

Обыкновенная, ненаэлектризованная вѣсомая матерія, состоящая изъ громаднаго числа атомовъ съ опредѣленнымъ числомъ нейтрализующихъ ихъ электріоновъ, не проявляетъ никакой силы на растояніи достаточно большомъ, сравнительно съ діаметромъ атома или частичной группы атомовъ. Эта сила была-бы повсюду и въ точности равна нулю только въ томъ случаѣ, если каждый атомъ имѣлъ бы въ своемъ центрѣ по одному, нейтрализующему его электріону.

Математическій расчетъ показываетъ, что для двухъ различныхъ по размѣрамъ, моноэлектріоническихъ нейтральныхъ атомовъ положеніе каждаго изъ электріоновъ въ центрѣ соотвѣтствующаго атома отвѣчаетъ устойчивому равновѣсію только до тѣхъ поръ, пока центръ меньшаго атома находится внѣ большого атома. Разъ меньшій атомъ входитъ въ большій, происходитъ смѣщеніе электріоновъ, и при опредѣленномъ относительномъ положеніи атомовъ наступаетъ для двухъ этихъ электріоновъ неустойчивое равновѣсіе, заставляющее при дальнѣйшемъ сближеніи центровъ атомовъ оба электріона перейти въ меньшій атомъ. При обратномъ удаленіи атомовъ другъ отъ друга, прежняго распредѣленія электріоновъ (въ центрахъ атомовъ) не будетъ и электріоны останутся въ меньшемъ атомѣ, въ равныхъ разстояніяхъ по обѣ стороны центра.

Точно также въ случаѣ приближенія меньшаго атома, не содержащаго внутри себя электріона, къ большему, содержащему въ центрѣ одинъ электріонъ, послѣдній подъ дѣйствіемъ притяженія, существующаго между электріономъ и атомомъ перемѣщается въ сторону меньшаго атома, не выходя однако изъ большаго: при нѣкоторомъ взаимномъ положеніи атомовъ для электріона наступаетъ неустойчивое равновѣсіе, и электріонъ выскакиваетъ изъ большаго атома въ меньшій. По удаленіи атомовъ другъ отъ друга электріонъ остается въ центрѣ меньшаго атома.

Въ послѣднемъ случаѣ система двухъ атомовъ въ ихъ конечномъ положеніи (электріонъ въ меньшемъ атомѣ) обладаетъ меньшею потенціальною энергіею, нежели до ихъ приближенія. Разница эта равна избытку работы, производимой притягательными силами во время сближенія, надъ той работой, которую мы затрачиваемъ на разъединеніе и удаленіе атомовъ, плюсъ нѣкоторое количество энергіи, теряемое въ окружающее пространство въ видѣ эфирныхъ волнъ.

Въ случаѣ большаго числа электріоновъ въ атомахъ происходитъ то же самое: всегда послѣ разъединенія двухъ атомовъ въ большемъ атомѣ число электріоновъ уменьшается, въ меньшемъ, напротивъ, увеличивается. Подобное какъ-бы стремленіе меньшихъ атомовъ отнимать электріоны у большихъ объясняетъ многіе факты, какъ напр. отрицательную электризацію матоваго стекла относительно стекла полированнаго, а также замѣченное *Эрскиномъ Мёрреемъ* вліяніе способа шлифовки металла на мѣсто его въ ряду Вольты. Дѣло въ томъ, что на хорошую полировку надо смотрѣть, какъ на стираніе съ поверхности меньшихъ атомовъ, причемъ большіе атомы получаютъ преобладающее вліяніе.

Авторъ, между прочимъ, разбираетъ задачу равновѣсія двухъ и болѣе электріоновъ внутри атома. Такъ, для одного электріона—положеніе въ центрѣ. Для двухъ электріоновъ—на двухъ концахъ діаметра. Для трехъ—въ вершинахъ равносторонняго треугольника. Это случаи устойчиваго равновѣсія. Для четырехъ электріоновъ кромѣ устойчиваго равновѣсія, соотвѣтствующаго положенію ихъ въ четырехъ вершинахъ правильнаго тетраедра, есть еще случай не-

устойчиваго равновѣсія, именно, когда электріоны расположены въ одной плоскости (заключающей въ себѣ центръ атома) въ четырехъ углахъ квадрата и т. д.

Одно изъ первыхъ слѣдствій, непосредственно вытекающихъ изъ новаго взгляда на сущность электрическихъ явленій есть слѣдующее:

Электроиндуктивная способность или электроиндуктивная проницаемость тѣла (ω) (атомы котораго достаточно удалены одинъ отъ другого для того, чтобы можно было пренебречь ихъ взаимодѣйствіемъ напр. одноатомный газъ) *равна*:

$$\omega = 1 + 4\pi\mu = 1 + 3\left(N\frac{4\pi\alpha^3}{3}\right),$$

гдѣ μ-электроиндуктивная воспріимчивость, N—число атомовъ тѣла въ единицѣ объема, α—радіусъ атома. Слѣдовательно, $N\frac{4\pi\alpha^3}{3}$ есть отношеніе суммы объемовъ атомовъ ко всему пространственному объему, занимаемому данною совокупностью атомовъ.

Жидкости авторъ разсматриваетъ, какъ тѣсно сплоченныя группы атомовъ и электріоновъ, образующія сложныя молекулы. Напр. одноатомный жидкій гелій или аргонъ, двуатомный азотъ, кислородъ и др. Предположеніе существованія электрическихъ и другихъ силъ между электріонами и атомами ведетъ къ динамикѣ электролиза, химическаго сродства и теплоты химическихъ соединеній. Почти всѣ химическія дѣйствія суть электрическія.

Твердыя тѣла суть собранія атомовъ, не имѣющихъ относительнаго движенія, или совершающихъ его въ малыхъ предѣлахъ сравнительно съ кратчайшими разстояніями между центрами. При нулѣ абсолютной температуры (когда атомы и электріоны находятся въ покоѣ) всякое твердое тѣло представляетъ изъ себя изоляторъ, по крайней мѣрѣ для тѣхъ электрическихъ силъ, которыя не заставляютъ электріоны покидать свои атомы. Это предѣльное напряженіе электрическаго поля (*дизруптивная сила*) должно быть тѣмъ менѣе, чѣмъ большее число электріоновъ заключается въ атомѣ.

По мѣрѣ возрастанія температуры твердаго тѣла электріоны приходятъ постепенно въ безпорядочныя колебательныя, вращательныя и тому подобныя движенія; приэтомъ они могутъ случайно выйти изъ атома, войти въ другой, могутъ быть отброшены назадъ или продолжать путь въ другіе атомы. Если тѣло находится въ электрическомъ полѣ, большая часть электріоновъ, покидающихъ атомы, будетъ двигаться въ направленіи дѣйствующей на нихъ электрической силы, и тѣло, бывшее при *0* абсолютной шкалы непроводникомъ, становится проводникомъ. Это объясняетъ факты, показывающіе увеличеніе проводимости съ температурой (лампа Нернста и др.). То же относится и къ металламъ: ихъ атомы, по нѣкоторымъ соображеніямъ, настолько переполнены электріонами, что нѣкоторые изъ послѣднихъ подъ вліяніемъ тепловыхъ движеній постоянно покидаютъ атомы, даже при столь низкой температурѣ, какъ 16° (C) абсолютной температуры. При нулѣ абсолютной температуры вѣроятно всѣ металлы непроводники. Этому не противорѣчитъ уменьшеніе сопротивленія металловъ съ пониженіемъ температуры. Подобно стеклу около 333° абс. темп. металлы могутъ около 2° абс. темп. уже проявлять свойства проводниковъ, около 6° абс. темп.—имѣть проводимость, сравнимую съ проводимостью свинца и мѣди при обыкновенныхъ температурахъ. Весьма возможно, что около 16°

абс. темп. металлы достигаютъ максимума проводимости, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи уменьшается. Это уменьшеніе проводимости съ повышеніемъ температуры, наблюдаемое въ дѣйствительности, легко объяснить тѣмъ, что слишкомъ энергичное тепловое движеніе при большомъ количествѣ электріоновъ въ атомахъ затрудняетъ движеніе электріоновъ вдоль направленія электрическаго поля.

Наконецъ, явленія пиро-и пьезоэлектричества также находятъ объясненіе въ теоріи такихъ гипотетическихъ атомовъ съ электріонами. Кристаллы, подобные турмалину (электрически диполяренъ съ одной осью), авторъ предполагаетъ состоящими изъ параллельныхъ рядовъ атомовъ. Если каждый атомъ заключаетъ по четыре электріона, находящихся въ равновѣсіи внутри атома (см. выше) въ четырехъ вершинахъ тетраедра, то въ каждомъ ряду атомовъ (параллельномъ оси кристалла) дѣйствія на каждый атомъ двухъ смежныхъ атомовъ (справа и слѣва) неодинаковы. Результатомъ послѣдняго будетъ смѣщеніе внутри атома электріоновъ вдоль ряда въ одну или другую сторону (смотря по группировки электріоновъ): внутри кристалла происходитъ какъ бы электрическая поляризація (поверхности расколотаго турмалина по *Кантону*).

При измѣненіи температуры или при сдавливаніи кристалла, измѣняются разстоянія между атомами, а также и электрополяризація, и поверхности кристалла (на противоположныхъ концахъ оси) обнаруживаютъ электризацію.

Анг.

Разсѣяніе электричества при фенѣ. *Чермакъ* [*P. Czermak.* Physik. Zeitschrift, **3**, 1902. p. 185]. По слѣдующимъ тремъ причинамъ можно было ожидать, что при фенѣ обнаружится значительная скорость потери заряда въ воздухѣ: 1) при фенѣ наблюдается всегда ясное небо и замѣчательная прозрачность воздуха—условія, при которыхъ скорость разсѣянія электричества возрастаетъ; 2) фенъ характеризуется нисходящимъ токомъ воздуха, слѣдовательно у поверхности земли будетъ циркулировать воздухъ, приходящій изъ болѣе высокихъ слоевъ атмосферы, гдѣ (по наблюденіямъ Эберта) замѣчается большая скорость потери заряда; 3) во время фена происходитъ значительное озонированіе воздуха подъ вліяніемъ ультрафіолетовыхъ лучей (какъ показалъ Ленардъ); тѣ же лучи способствуютъ и іонизаціи.

Для того, чтобы провѣрить эти предположенія, Чермакъ произвелъ рядъ наблюденій приборомъ Эльстера и Гейтеля въ Иннсбрукѣ, гдѣ явленіе фена наблюдается очень часто. Сохраняя общепринятыя обозначенія a_+ и a_- для коэффиціентовъ разсѣянія того и другого знака и $q = \frac{a_-}{a_+}$, приведу лишь среднія величины, полученныя безъ фена и при фенѣ:

безъ фена $a_- = 1{,}20$; $a_+ = 1{,}34$; $q = 0{,}92$

при фенѣ $a_- = 3{,}89$; $a_+ = 3{,}43$; $q = 1{,}20$

При этомъ, при фенѣ, $a_{-,+}$ достигаетъ иногда громадныхъ значеній напр. 8,47.

Такимъ образомъ, предположеніе вполнѣ оправдалось, и въ будущемъ Чермакъ имѣетъ въ виду произвести болѣе широкій рядъ наблюденій совмѣстно съ наблюденіемъ паденія потенціала.

Въ заключенiе Чермакъ высказываетъ предположенiе, что повышенная iонизацiя и озонизацiя вызываютъ часто наблюдаемые при фенѣ признаки „горной болѣзни". *В. В. Ш.*

Результаты 10-ти-лѣтнихъ магнитныхъ наблюденiй въ Потсдамѣ. (*Люделингъ.* Physik. Zeitschrift. 3, p. 203).

10 лѣтъ охватываетъ почти полный перiодъ солнечныхъ пятенъ, и слѣдовательно результаты магнитныхъ наблюденiй за это время могутъ считаться почти нормальными. Люделингъ даетъ въ таблицахъ и графикахъ суточный ходъ по отдѣльнымъ мѣсяцамъ и временамъ года для склоненiя, горизонтальной силы, наклоненiя, вертикальной и полной силы. Далѣе идетъ таблица всѣхъ элементовъ для годового хода и таблица вѣковыхъ измѣненiй. Величины для наклоненiя, вертикальной и полной силы являются вообще во всѣхъ таблицахъ менѣе достовѣрными, чѣмъ другiе элементы, такъ какъ Ллойдовы вѣсы оставляютъ желать еще очень многаго по своей точности и постоянству.

Магнитныя возмущенiя обработаны по системѣ Эшенхагена, и повторяемость ихъ дана въ суточномъ и годовомъ ходѣ. Максимумъ ихъ падаетъ въ суточномъ ходѣ на поздніе вечерніе часы, минимумъ—на полдень; въ годовомъ ходѣ получается два максимума--осенью и весною и главный минимумъ въ срединѣ лѣта.

Связь магнитныхъ явленiй съ сѣверными сiянiями и солнечными пятнами тутъ вполнѣ подтвердилась, и дiаграмма векторовъ магнитной силы и перiода солнечныхъ пятенъ даетъ полную параллельность.

Столь полная сводка можетъ явиться весьма полезнымъ пособiемъ для изученiя земного магнитизма и очень жаль, что для большей части магнитныхъ обсерваторiй мы ея еще не имѣемъ. *В. В. Ш.*

Наблюденiя надъ разсѣянiемъ электричества въ воздухѣ и надъ паденiемъ потенцiала въ южномъ Алжирѣ и на Тунисскомъ берегу. *А. Гоккель.* [*A. Gockel.* Physik. Zeitschrift. 3, 1902, p. 207].

Гоккель приводитъ результаты своихъ наблюденiй надъ разсѣнiемъ заряда въ атмосферѣ совмѣстно съ наблюденiемъ паденiя потенцiала атмосфернаго электричества и солнечнаго сiянiя въ Бискрѣ, лежащей на 200 километровъ южнѣе оазиса Тугурта, и въ Хамманъ-эль-Лифъ у Туниса въ августѣ и началѣ сентября прошлаго года.

Для наблюденiя надъ разсѣянiемъ электричества служилъ приборъ Эльстера и Гейтеля, но авторъ почти не употреблялъ охраннаго цилиндра, находя, что онъ напрасно уменьшаетъ скорость потери заряда [такой способъ наблюденiя все больше и больше входитъ въ практику, но едва ли онъ желателенъ, вслѣдствiе того, что въ этомъ случаѣ вѣтеръ прiобретаетъ слишкомъ доминирующее влiянiе] [1]). Коэффицiэнты разсѣянiя получились вообще больше, чѣмъ въ Фрейбургѣ, гдѣ авторъ ранѣе производилъ наблюденiя, и при этомъ паденiе потенцiала оказалось вообще слабымъ. Суточный ходъ сказался очень ясно съ maximum'омъ послѣ полудня и minimum'омъ за $^1/_2$ часа до захода солнца. Появленiе этого minimum'а Гоккель ставитъ въ связь съ опусканiемъ воздушныхъ слоевъ, когда вмѣстѣ съ воздухомъ осаждается и пыль, поднятая восходящими токами за день. Съ этимъ же временемъ близко совпадаетъ и minimum барометра. Гоккель называетъ этотъ minimum скорости разсѣянiя—minimum'омъ Экснеръ-Шпрунга.

---

[1]) Примѣч. референта.

Значительной разницы въ скорости потери заряда того или другого знака вообще не обнаружилось. Суточный ходъ паденія потенціала далъ двойную волну, что вполнѣ согласуется съ выводами Шово. Полной противоположности въ ходѣ паденія потенціала и разсѣянія электричества не получилось, и это показываетъ, что на скорость разсѣянія вліяютъ еще и другіе факторы.

На берегу моря въ Хамманъ-эль-Лифъ скорость потери заряда вообще была больше, чѣмъ въ Бискрѣ, а вмѣстѣ съ тѣмъ паденіе потенціала—больше. Суточный ходъ вообще неправильный въ зависимости отъ силы вѣтра. При удаленіи на 200 километровъ въ море получился очень малый коэффиціентъ разсѣянія, тогда какъ наблюденія Эльстера показали, что на берегу моря разсѣяніе меньше, чѣмъ внутри материка [самъ по себѣ примѣръ ничего не говоритъ, такъ какъ и Хамманъ-эль-Лифъ—на берегу моря, противъ же величинъ въ Бискрѣ разница получилась согласная съ выводомъ Эльстера] [1]).

Прямой зависимости скорости разсѣянія отъ интенсивности ультра-фіолетовыхъ лучей не обнаружилось, что Гоккель объясняетъ большимъ содержаніемъ водяныхъ паровъ и пыли въ нижнихъ слояхъ воздуха. *В. В. Ш.*

Поглощеніе Рентгеновыхъ лучей въ водныхъ растворахъ. *Макъ-Клунгъ и Макъ-Интошъ.* [*Mc. Clung and Mc. Intosh.* Phil-Mag. v. **3** (6 ser.), 1902, p. 68—79].

Поглощеніе Рентгеновыхъ лучей при прохожденіи черезъ различныя средины изслѣдовалось до сихъ поръ фотографическимъ путемъ. Для этого сравнивали степень потемнѣнія фотографической пластинки, на которую падали Рентгеновы лучи непосредственно и послѣ прохожденія ихъ черезъ какую-нибудь среду, причемъ мѣрой поглощенія служило измѣненіе степени потемнѣнія. Этотъ способъ, примѣняемый въ широкой степени, даетъ весьма трудно сравнимые между собой результаты, вслѣдствіе различія толщины свѣточувствительнаго слоя пластинокъ, неодинаковой продолжительности ихъ проявленія и различной силы проявителя. Неудобство заключается также и въ самомъ сравненіи степени потемнѣнія фотометрическимъ путемъ, не говоря уже о значительной затратѣ времени на экспозицію пластинокъ (до 10 минутъ) и на проявленіе ихъ.

Въ настоящей работѣ предлагается новый способъ изслѣдованія, основанный на свойствѣ Рентгеновыхъ лучей іонизировать воздухъ.

Лучи, исходящіе изъ Рентгеновой трубки, помѣщенной вмѣстѣ съ индукціонной катушкой въ металлической камерѣ, соединенной съ землей, проходили черезъ малое отверстіе въ толстой свинцовой пластинкѣ, на небольшомъ разстояніи отъ которой ставился толстый свинцовый листъ съ прямоугольнымъ отверстіемъ ($6 \times 0{,}6$ см.). По выходѣ изъ второго отверстія конусъ лучей распространялся между цинковыми уединенными другъ отъ друга слоемъ воздуха пластинами, расположенными по схемѣ охраннаго кольца въ Томсоновскомъ абсолютномъ электрометрѣ. Одна изъ этихъ пластинъ заряжалась при помощи батареи изъ небольшихъ аккумуляторовъ, одинъ полюсъ которой былъ соединенъ съ землей, до потенціала въ 600 вольтъ, такъ что паденіе потенціала въ пространствѣ между пластинами составляло 70 вольтъ на сантиметръ. Центральная часть охраннаго кольца, расположенная противъ заряжаемой пластины соединялась съ одной парой квадрантовъ электрометра, другая пара квадрантовъ котораго была отведена къ землѣ.

---

[1]) Примѣч. референта.

Крайнія пластины, образующія охранное кольцо, были тоже соединены съ землей. Когда Рентгеновы лучи проходили между пластинами, то въ этомъ пространствѣ возникалъ токъ по направленію отъ заряжаемой пластины къ охранному кольцу при условіи, что потенціалъ заряжаемой пластины былъ достаточно великъ, чтобы произвести насыщеніе или максимальный токъ, вызывавшій отклоненіе стрѣлки электрометра, причемъ это отклоненіе въ секунду времени пропорціонально силѣ возникающаго тока, а слѣд. и интенсивности Рентгеновыхъ лучей.

На пути лучей ставился стеклянный сосудъ съ плоскопараллельными стѣнками вмѣстимостью около 300 к. с., сначала пустой, потомъ наполняемый водой и, наконецъ, растворами различныхъ солей. Толщина поглощающаго слоя равнялась 2,6 см. Поглощеніе лучей, указываемое различными отклоненіями стрѣлки электрометра вычислялось въ %.

Изъ многочисленныхъ наблюденій надъ водой было найдено, что ея поглощательная способность не измѣняется отъ различной интенсивности лучей, а также не зависитъ отъ температуры. При изслѣдованіи водныхъ растворовъ солей (главнымъ образомъ хлористыхъ и сѣрнокислыхъ) различной плотности было замѣчено, что съ возрастаніемъ послѣдней возрастаетъ и поглощательная способность. Хотя эти двѣ величины оказываются другъ другу непропорціональными, но между ними, судя по виду кривыхъ, должна существовать нѣкоторая логариѳмическая зависимость. Для хлористыхъ соединеній, взятыхъ въ растворахъ одной и той же плотности (1,06) поглощательная способность возрастаетъ въ слѣдующемъ порядкѣ входящихъ въ нихъ элементовъ: Na, Mg [1], Ca, K, Am, H, Mn, Cu, Zn, Ba, Sr, Cd, Hg, Pb., измѣняясь въ предѣлахъ отъ 75% почти до полнаго поглощенія. Сѣрнокислыя же соединенія, взятыя въ растворѣ той же плотности по поглощательной способности располагаются въ слѣдующемъ порядкѣ: Am, Mg, Na, H, K, Mn, Cu, Zn, Cd (69,2%—93,9%). Какъ можно замѣтить, поглощательная способность солей зависитъ отъ катіона и аніона раствора, причемъ за весьма малыми исключеніями увеличеніе атомнаго вѣса катіона влечетъ за собой увеличеніе поглощенія. При измѣненіи аніона въ растворахъ солей поглощательная способность возрастаетъ въ слѣдующемъ порядкѣ: SO_4, NO_3, Cl, J, Br, что вполнѣ согласуется съ результатами полученными другими наблюдателями инымъ путемъ.

Е. Л.

---

[1] Элементы соединенные скобкой обладаютъ почти одинаковой поглощательной способностью.

Прим. референта.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Протоколы засѣданій секціи физики XI съѣзда русскихъ естествоиспытателей и врачей, въ С.-Петербургѣ (20—30 декабря 1901 г.).

21-го декабря.

(10 ч. утра).

Петрушевскій, Θ. Θ. профессоръ, привѣтствуетъ членовъ секціи физики.

Почетнымъ предсѣдателемъ избирается проф. Н. А. Умовъ, почетнымъ секретаремъ проф. А. П. Грузинцевъ.

Шиллеръ, Н. Н. «Къ термодинамикѣ ненасыщенныхъ растворовъ».

Предметъ реферата составили результаты имѣющаго появиться въ «Archives néerlandaises» изслѣдованія автора на вышеозначенную тему.

Обозначимъ черезъ σ удѣльный объемъ чистаго растворителя подъ давленіемъ Π, не меньшимъ упругости пара, могущаго образоваться изъ упомянутаго растворителя; черезъ σ' обозначимъ парціальный удѣльный объемъ того же растворителя, когда этотъ послѣдній представляетъ собою составную часть нѣкотораго раствора, концентрація коего есть ζ и который испытываетъ внѣшнее давленіе $\Pi + q$, при чемъ q обозначаетъ соотвѣтствующее осмотическое давленіе. Тогда существуетъ соотношеніе

$$\sigma' = \sigma(1 + \lambda_1\zeta), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

при чемъ λ_1 зависитъ только отъ Π и отъ температуры. *Упомянутое соотношеніе* (1) *имѣетъ мѣсто независимо отъ закона сжимаемости упругой жидкости, а также и отъ закона измѣненія осмотическаго давленія съ концентраціею раствора.* Кромѣ того, со введеніемъ понятія о коэффиціентѣ упругости k для чистаго растворителя и k'— для раствора, является слѣдствіемъ предыдущаго соотношенія нижеслѣдующее равенство

$$\frac{\sigma'}{k'} = \frac{\sigma}{k}(1+\rho\zeta), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

гдѣ ρ можетъ зависѣть только отъ температуры.

Пусть p обозначаетъ упругость образующагося надъ растворомъ пара растворителя; σ'' пусть обозначаетъ его удѣльный объемъ, σ—удѣльный объемъ чистаго растворителя подъ давленіемъ $\pi+p-q$, такъ что

$$\sigma=\sigma_0-\frac{\sigma_0}{k}(\pi+p-q-p_0),$$

при чемъ π дѣйствуетъ на поверхность раздѣла пара и раствора, а p_0 есть значеніе p для случая, когда $\pi=0$ и $q=0$. Тогда получается

$$\frac{\partial p}{\partial q}=-\frac{\sigma}{\sigma''-\sigma},$$

откуда слѣдуетъ:

$$p_0\sigma''_0 lg\frac{p}{p_0}-\sigma_0(\pi+p-q-p_0)+\frac{\sigma_0}{2k}(\pi+p-q-p_0)^2=0. \quad (3)$$

Представимъ себѣ затѣмъ случай, когда паръ образуется надъ растворомъ и изъ растворителя, и изъ раствореннаго вещества. Пусть по прежнему давленіе π дѣйствуетъ на поверхность раздѣла пара и раствора. Пусть p будетъ упругость смѣси обоихъ паровъ; пусть σ'' и s'' будутъ удѣльные объемы составныхъ частей смѣси, p_1 и p_2 — соотвѣтствующія парціальныя упругости, такъ что $p=p_1+p_2$; пусть σ' и s' будутъ парціальные удѣльные объемы обѣихъ составныхъ частей жидкаго раствора при давленіи $\pi+p$; пусть q будетъ осмотическое давленіе вещества s' въ растворителѣ σ'; пусть ς и ς_1 будутъ концентраціи раствора и пара, такъ что

$$\varsigma=\frac{\sigma'}{s'},\ \varsigma_1=\frac{\sigma''}{s''};$$

наконецъ, пусть σ обозначаетъ удѣльный объемъ чистаго растворителя подъ давленіемъ $\pi+p-q$. Тогда основныя уравненія термодинамики приводятъ насъ къ нижеслѣдующимъ соотношеніямъ:

$$\frac{\partial p_1}{\partial q}=-\frac{\sigma\left(1-\frac{\sigma'}{\sigma''}\cdot\frac{\varsigma_1}{\varsigma_1}\right)\varsigma_1}{\sigma''-\sigma-(\sigma'-\sigma)\varsigma},\quad \frac{\partial p_2}{\partial p}=\frac{\sigma\frac{\varsigma_1}{\varsigma}\left(1-\frac{\sigma'}{\sigma''}\right)}{\sigma''-\sigma-(\sigma'-\sigma)\frac{\varsigma_1}{\varsigma}}, \quad . \ . \ (4)$$

при чемъ предполагается, что $d\pi=0$,

$$\frac{\partial p_1}{\partial\pi}=\frac{\sigma}{\sigma''-\sigma-(\sigma'-\sigma)\frac{\varsigma_1}{\varsigma}},\quad \frac{\partial p_2}{\partial\pi}=\frac{(\sigma'-\sigma)\frac{\varsigma_1}{\varsigma}}{\sigma''-\sigma-(\sigma'-\sigma)\frac{\varsigma_1}{\varsigma}}. \quad . \ . \ (5)$$

при чемъ предполагается, что $dq=0$.

Вышеприведенныя дифференціальныя уравненія могутъ быть интегрированы съ достаточною степенью приближенія. Если же пренебречь расширеніемъ жидкостей отъ давленія и отъ вліянія взаимнаго растворенія, то получаются нижеслѣдующіе простые результаты:

$$p_2=\gamma q,\ p_0\sigma_0'' lg\frac{p_1}{p_0}-\sigma(\pi+p_1+p_2-q-p_0)=0, \quad . \ . \ (6)$$

гдѣ γ зависитъ только отъ температуры и p_0 обозначаетъ упругость пара надъ чистымъ растворителемъ. Первое изъ уравненій (6) представляетъ собою за-

конъ Henry, относящійся къ поглощенію газовъ жидкостями. Второе уравненіе выражаетъ, что осмотическое давленіе q и парціальное давленіе p_2 вліяютъ на упругость пара p_1 какъ два противоположныя давленія, дѣйствующія на поверхность раздѣла раствора и пара.

По предложенію предсѣдателя, проф. И. И. Боргманъ докладываетъ о проектѣ устава Русской Ассоціаціи Естествоиспытатей и Врачей.

Пильчиковъ, Н. Д. «Іонизаціонное поле радія».

Изучая іонизацію воздуха подъ дѣйствіемъ радіоактивныхъ веществъ, докладчикъ нашелъ, что препараты радія развиваютъ поле электроразряднаго дѣйствія вполнѣ аналогичное радіаціонному полю, которое развивали бы обыкновенные источники свѣта (свѣча, калильныя лампочки и проч.), если бы были помѣщены въ среду, наполненную крайне густымъ туманомъ, настолько густымъ, чтобы на разстояніи, превышающемъ лишь въ два-три раза линейные размѣры источника свѣта, его контуры уже не могли бы быть различаемы. Называя это sui generis туманное поле іонизаціоннымъ полемъ, докладчикъ демонстрируетъ нѣкоторыя свойства изоіонизаціонныхъ поверхностей и ихъ механическихъ и магнитныхъ деформацій. Механическія деформаціи іонизаціоннаго поля препаратовъ радія (или другихъ радіоактивныхъ веществъ) могутъ послужить къ выработкѣ новаго типа анемометровъ; магнитная его деформація даетъ возможность ввести въ лабораторную и электротехническую практику новый методъ измѣренія напряженія магнитнаго поля, демонстрируемый передъ секціей.

Пильчиковъ, Н. Д. «Актиноэлектрическая конвекція».

Возникновеніе электрической конвекціи въ газѣ, окружающемъ тѣло, теряющее электричество подъ дѣйствіемъ актиническихъ лучей, докладчикъ демонстрируетъ слѣдующимъ образомъ.

На разстояніи въ полметра и болѣе отъ металлическаго диска A, соединеннаго съ экснеровскимъ электроскопомъ, помѣщается другой металлическій дискъ B, соединенный съ внутренней обкладкой Лейденской банки, заряженной положительнымъ электричествомъ. Относительное положеніе дисковъ таково, что плоскость диска A пересѣкаетъ подъ прямымъ угломъ дискъ B. Помощью кварцевой линзы проектируется на средину диска A изображеніе вольтовой дуги. Дискъ A теряетъ свое индуктированное отрицательное электричество, что обнаруживается электроскопомъ (его «дыханіемъ») и вмѣстѣ съ тѣмъ устанавливается электрическая конвекція отъ A къ B. Если ввести между A и B стеклянный или эбонитовый листъ C, то конвективные заряды на него осядутъ, что можетъ быть обнаружено поднесеніемъ листа C къ электроскопу: та сторона листа, которая была обращена къ диску A, окажется заряженной отрицательнымъ электричествомъ. Если между A и C помѣстить какой-либо предметъ, то на поверхностя листа C вырисуется дѣйствіемъ конвекціи его электрическая тѣнь, проявляемая обыкновенными пріемами (посыпаніемъ смѣси сѣры и сурика и проч.).

Пильчиковъ, Н. Д. «Приборъ для демонстрированія аномальнаго отраженія свѣта».

Тѣла, обладающія аномальнымъ свѣторазсѣяніемъ, представляютъ, какъ извѣстно, значительныя аномаліи и при отраженіи свѣта отъ ихъ поверхностнаго слоя. Демонстрированіе и изученіе аномальнаго свѣтоотраженія облегчается помощью построеннаго докладчикомъ прибора, въ которомъ два черныя полированныя стеклянныя зеркала, покрытыя блестящимъ слоемъ фуксина,

движутся помощью зубчатыхъ колесъ такимъ образомъ, что, оставаясь всегда параллельными другъ другу, сохраняютъ неизмѣннымъ направленіе пучка лучей до паденія на зеркала и по выходѣ изъ нихъ послѣ двукратнаго отраженія и въ то же время измѣняютъ въ широкихъ предѣлахъ углы паденія и отраженія лучей. Съ фуксинированными зеркалами переходъ свѣта—при измѣненіи угловъ паденія—изъ бѣлаго въ яркій зеленый демонстрируется весьма отчетливо. Пучекъ лучей, выходящихъ изъ прибора, можетъ быть принятъ на щель спектроскопа и изученъ детально.

Булгаковъ, Н. А. «Намагничиваніе трехоснаго эллипсоида на заданномъ внѣшнемъ полѣ».

Частный интегралъ уравненія Лапласа въ эллиптическихъ координатахъ Ламэ имѣетъ видъ $L^n_s M^n_s N^n_s$, гдѣ L^n_s удовлетворяетъ уравненію $\frac{d^2 L^n_s}{d\alpha^2} =$ $= [n(n+1)\lambda^2 - (b^2+c^2)z]L^n_s$, при чемъ $\alpha = \int_c^\lambda \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2-b^2)(\lambda^2-c^2)}}$, а z для каждаго n имѣетъ $2n+1$ различныхъ опредѣленныхъ значеній: z^n_s ($s=1,2,\dots 2n+1$), при которыхъ интегралъ будетъ непрерывнымъ внутри эллипсоида $\lambda=\lambda_0$. Функціи M^n_s и N^n_s выражаются чрезъ μ и ν такъ, какъ L^n_s—чрезъ λ.

Другой интегралъ уравненія $\frac{d^2 F^n_s}{d\alpha^2} = [n(n+1)\lambda^2 - (b^2+c^2)z]F^n_s$ связанъ съ L^n_s зависимостью $L^n_s \frac{dF^n_s}{d\alpha} - F^n_s \frac{dL^n_s}{d\alpha} = C$. Мы получимъ $F^n_s = 0$ при $\lambda = \infty$, если возьмемъ $F^n_s = -CL^n_s \int_\lambda^\infty \frac{d\lambda}{(L^n_s)^2 \sqrt{(\lambda^2-b^2)(\lambda^2-c^2)}}$. Функціи L^n_s и $\frac{dL^n_s}{d\lambda} > 0$ при всякомъ $\lambda > c$; величина C должна быть < 0 для того, чтобы $F^n_s > 0$.

Задача о намагничиваніи эллипсоида въ заданномъ внѣшнемъ полѣ ставится такъ: потенціалъ V внѣшняго поля выражается абсолютно сходящимся рядомъ $V = \Sigma g^n_s L^n_s M^n_s N^n_s$. Потенціалы Ω_i и Ω_a зависящіе отъ намагничиванія выражаются рядами: $\Omega_i = \Sigma A^n_s L^n_s M^n_s N^n_s$ и $\Omega_a = \Sigma B^n_s F^n_s M^n_s N^n_s$. Коэффиціенты A^n_s и B^n_s подлежатъ опредѣленію.

На поверхности эллипсоида $\lambda = \lambda_0$, $\Omega_i = \Omega_a$, т. е.

$$A^n_s L^n_s = B^n_s F^n_s,$$

и кромѣ того $\frac{\partial \Omega_i}{\partial n_i} + \frac{\partial \Omega_a}{\partial n_a} + (\mu - 1)\frac{\partial(\Omega_i + V)}{dn_i} = 0$; въ послѣднемъ равенствѣ вмѣсто $\frac{\partial}{\partial n_i}$ ставимъ $-\frac{d}{d\lambda}$ и $+\frac{d}{d\lambda}$ вмѣсто $\frac{\partial}{\partial n_a}$, отбрасывая $\frac{d\lambda}{dn_a}$.

Отсюда получимъ: $-A^n_s \frac{dL^n_s}{d\lambda} + B^n_s \frac{dF^n_s}{d\lambda} - (\mu-1)(g^n_s + A^n_s)\frac{dL^n_s}{d\lambda} = 0$ и

далѣе $\frac{A_s^n}{F_s^n}\left(L_s^n \frac{dF_s^n}{d\lambda} - F_s^n \frac{dL_s^n}{d\lambda}\right) - (\mu-1) \left(g_s^n + A_s^n\right)\frac{\partial L_s^n}{d\lambda} = 0$. Окончательно $A_s^n = -(\mu-1)g_s^n \frac{dL_s^n}{d\lambda} : \left(\frac{-C}{\sqrt{(\lambda^2-b^2)(\lambda^2-c^2)}F_s^n} + (\mu-1)\frac{dL_s^n}{d\lambda}\right)$.
Если для V рядъ абсолютно сходящійся, то и для Ωi a fortiori сходящійся.

На вечернее собраніе почетнымъ предсѣдателемъ избранъ проф. Д. А. Гольдгаммеръ, почетнымъ секретаеемъ проф. І. І. Косоноговъ.

21-го декабря.

(Въ $7^1/_2$ час. вечера).

Предсѣдательствуетъ Д. А. Гольдгаммеръ, почетный секретарь І. І. Косоноговъ.

Демонстрируютъ:

Боргманъ, И. И. Жидкій воздухъ.

Мышкинъ, Н. П. Движенія въ электростатическомъ полѣ.

Добіашъ, А. А. Печь Муассана.

Затѣмъ была показана катушка работы фирмы М. Коль въ Хемницѣ и Круксовскія трубки фирмы Гугерсгофъ.

На слѣдующее засѣданіе почетнымъ предсѣдателемъ избранъ П. А. Зиловъ, почетнымъ секретаремъ Н. Кастеринъ.

22-го декабря.

Соединенное засѣданіе секцій физики и физической географіи.

При открытіи засѣданія завѣдующій секціей физической географіи проф. А. И. Воейковъ сказалъ нѣсколько вступительныхъ словъ о связи физики съ физической географіей и затѣмъ предложилъ почетнымъ предсѣдателемъ проф. Кіевскаго Политехническаго Института К. Н. Жука и почетнымъ секретаремъ В. А. Поггенполя.

Сдѣланы сообщенія:

Лачиновъ, Д. А. «Объ электрическомъ полѣ атмосферы».

Изслѣдованія надъ атмосфернымъ электричествомъ, произведенныя за послѣднее десятилѣтіе, показали несостоятельность общепринятой теоріи Экснера. Эти наблюденія доказали, что электрическое поле атмосферы ослабѣваетъ по мѣрѣ поднятія, между тѣмъ какъ теорія Экснера требуетъ усиленія поля при увеличеніи высоты. Затѣмъ послѣдовали дальнѣйшія работы по изслѣдованію электрическаго состоянія воздуха, изъ которыхъ наиболѣе замѣчательныя суть наблюденія Эльстера и Гейгеля, показавшія, что наэлектризованныя тѣла, помѣщенныя въ воздухѣ, неодинаково быстро утрачиваютъ свой зарядъ, въ зависимости отъ знака этого послѣдняго. Утрата (или разсѣяніе) заряда объясняется существованіемъ въ воздухѣ *іоновъ*, т. е. сильно наэлектризованныхъ частицъ, представляющихъ вѣроятно части расщепленныхъ молекулъ или атомовъ. Неодинаково быстрая утрата заряда объясняется различнымъ содержаніемъ въ воздухѣ положительныхъ и отрицательныхъ іоновъ. Въ нижнихъ слояхъ атмо-

сферы число іоновъ обоихъ знаковъ приблизительно одинаково, въ воздухѣ горныхъ вершинъ положительные іоны сильно преобладаютъ надъ отрицательными, въ верхнихъ слояхъ свободной атмосферы (по наблюденіямъ на воздушныхъ шарахъ) число іоновъ обоихъ знаковъ приблизительно одинаково, но оно въ нѣсколько разъ больше, чѣмъ внизу. Хотя іонизація воздуха и усиливается отъ дѣйствія нѣкоторыхъ лучей солнечнаго спектра, но несомнѣнно, что она существуетъ и въ воздухѣ погребовъ и тоннелей, вполнѣ защищенныхъ отъ всякаго лучеиспусканія; слѣдовательно, извѣстная степень іонизаціи присуща самому воздуху. Наиболѣе обстоятельная теорія, связывающая между собою явленія солнечнаго лучеиспусканія, земного магнетизма, атмосфернаго электричества, сѣверныхъ сіяній, земныхъ токовъ и т. д. есть предложенная недавно теорія Аррениуса, дальнѣйшее развитіе которой обѣщаетъ дать новое направленіе изслѣдованіямъ по атмосферному электричеству.

Косачъ, М. П. «Къ теоріи града».

Цѣль моего сообщенія предложить вниманію гг. членовъ Съѣзда не ту или другую теорію, а лишь нѣсколько соображеній относительно одного чисто механическаго фактора, съ которымъ, по моему мнѣнію, должна считаться каждая теорія града. Наибольшее затрудненіе для всѣхъ теорій представляетъ разъясненіе механизма медленнаго паденія градинъ въ облачныхъ высяхъ. Большинство теорій предполагаетъ одну общую причину: сильный восходящій потокъ воздуха, увлекающій за собой градъ вверхъ или болѣе или менѣе сильно тормозящій паденіе.

Это вѣроятно самый могучій факторъ, но къ нему присоединяется еще другой, дѣйствующій рука объ руку, — это инерція водяного пара, капелекъ тумана, принимающихъ участіе въ образованіи градинъ. Чтобы выяснить роль инерціи, беру для фиксаціи идей наиболѣе вѣроятный случай: образованіе градинъ путемъ конгломераціи крупы въ верхнихъ слояхъ облака и нарастаніе затѣмъ на ней льда путемъ непосредственной возгонки на центральный конгломератъ водяного пара изъ насыщеннаго и пересыщеннаго влагой воздуха и присоединенія къ градинѣ переохлажденныхъ капелекъ тумана облака въ восходящемъ потокѣ воздуха. Присоединяющіяся къ крупѣ частицы влаги обладаютъ скоростью, направленной снизу вверхъ, и, слѣдовательно, нѣкоторымъ количествомъ движенія снизу вверхъ; это количество движенія будетъ сообщено градинѣ и такимъ образомъ даетъ ей импульсъ снизу вверхъ. При достаточной малости градины и скорости восходящаго потока, импульсъ этотъ одолѣетъ силу тяжести и будетъ увлекать градину вверхъ. При ростѣ градины въ концѣ концовъ масса ея будетъ настолько велика, что вѣсъ ея будетъ больше импульсовъ присоединяющагося къ ней льда, а потому градина будетъ падать, но только весьма медленно. Прорѣзая туманъ облака съ капельками, взвѣшенными и увлекаемыми вверхъ восходящимъ потокомъ воздуха, градина, спаиваясь съ ними, будетъ получать отъ нихъ импульсы снизу вверхъ. Импульсы эти присоединяются къ импульсу непрерывно осѣдающаго на градину пара и тормозятъ ея паденіе. Оставивъ облако и вступая въ менѣе насыщенные слои воздуха, градина освобождается отъ этого фактора и начинаетъ падать, борясь только съ одной силой увлеканія ея восходящимъ потокомъ. Я не могу здѣсь развить математическую теорію этого процесса, тѣмъ болѣе, что по сути она не нова, такъ какъ она будетъ только приложеніемъ теоріи, развитой И. В. Мещерскимъ въ его диссертаціи: «Движеніе точки перемѣнной массы». Здѣсь

я только приведу формулу, дающую возможность судить объ окончательной силѣ, подъ дѣйствіемъ которой движется градина: $f = m(g - g_1) - \mu v$, гдѣ f сила, которой подвержена градина, m—ея масса въ граммахъ въ данный моментъ, g—ускореніе силы земной тяжести, g_1—ускореніе силы давленія восходящаго потока, μ масса въ граммахъ, присоединяющаяся къ градинѣ въ 1 секунду, а v скорость восходящаго потока. Единица длины метръ, а единица времени секунда; — скорости и ускоренія считаются $+$, когда направлены сверху внизъ.

Даниловъ, Л. Г., приватъ-доцентъ. «Магнитныя изслѣдованія П. Т. Пасальскаго».

Покойный приватъ-доцентъ Новороссійскаго университета П. Т. Пасальскій ознаменовалъ свою недолгую, но рѣдкую по научной предпріимчивости дѣятельность, капитальнымъ предпріятіемъ — магнитной съемкою отдѣльныхъ частей юго-западной и южной Россіи, начало которой было имъ положено лѣтомъ 1898 г. рядомъ магнитныхъ опредѣленій въ рудномъ раіонѣ Кривого Рога (Екатер. губ.).

Рядомъ изслѣдованій установлено, что если магнитныя аномаліи далеко не всегда обусловлены залежами рудъ, содержащихъ въ себѣ магнитныя вещества, то зато наличность рудъ влечетъ за собою аномаліи, интенсивность которыхъ до извѣстной степени пропорціональна мощности рудныхъ залежей. Съ этой точки зрѣнія, магнитная аномалія Криворожскаго руднаго раіона не представляется ни неожиданной, ни таинственной; тѣмъ не менѣе детали ея распредѣленія представляются въ высокой степени интересными и нельзя не согласиться съ мнѣніемъ покойнаго магнитолога, что Криворожскій рудный раіонъ представляется лабораторіей, болѣе чѣмъ какая-либо другая удобная для изученія такъ сказать процесса возникновенія аномалій.

Съемка 1898 г. была произведена въ 381 пунктѣ, неравномѣрно, но планомѣрно расположенныхъ. Густота сѣти была въ различныхъ мѣстахъ различна—болѣе всего въ наиболѣе аномальныхъ мѣстахъ раіона, менѣе—въ периферическихъ; крайніе предѣлы магнитныхъ элементовъ были: для склоненія:

102°44′ W подъ широтой 48°20′26″ и долготой 3°12′41″ E. отъ Пулкова.
179°56′ E 48°21′18″ 3°12′1″
Амплитуда = 282°40′

въ то время какъ, напр., карты Неймайера не даютъ даже половины такой амплитуды для всего земного шара. Для горизонтальнаго напряженія 0,7130 и 0,0548 на разстояніи 5 километровъ. Величина 0,7130 представляется максимальной величиной, когда-либо и гдѣ-либо наблюдавшейся. Наконецъ, крайнія величины наклоненія оказались 86°5′ и 44°12′ на разстояніи 4 килом.

Сопоставленіе составленныхъ имъ магнитныхъ картъ съ геологическими обнаружило, что всѣ магнитные хребты совпадаютъ съ синклинальными складками и проходятъ по наиболѣе богатымъ желѣзомъ полосамъ желѣзныхъ кварцитовъ.

Предпринятая въ 1900 г. магнитная съемка въ Крыму дала болѣе 300 новыхъ пунктовъ, но матеріалы эти остались неразработанными. Роковой ударъ судьбы постигъ молодого изслѣдователя въ самый разгаръ его работы, когда, казалось, можно было ожидать наиболѣе плодотворныхъ результатовъ столь напряженнаго труда.

Станкевичъ, Б. В. «Магнитныя наблюденія на Памирѣ лѣтомъ 1900 г.».

Референтъ началъ съ краткаго топографическаго очерка Памира. Онъ раздѣляетъ это нагорье на двѣ части: восточную и западную. Вторая характеризуется болѣе крутыми профилями.

Послѣ краткой характеристики употреблявшихся имъ пріемовъ измѣренія трехъ элементовъ земного магнитизма, референтъ сообщаетъ результаты своей магнитной рекогносцировки Памира. Онъ сопоставляетъ полученныя имъ лѣтомъ 1900 г. значенія магнитныхъ элементовъ съ теоретическими для эпохи 1900 г., интерполированными изъ «Tables fondamentales»... Тилло. Вотъ сопоставленіе величинъ $d_п$ (теоретическихъ склоненій) съ величинами d_0 (наблюденными склоненіями):

	$d_п$	d_0
Ташкентъ	— 7°6′	— 6°2′
Ошъ	— 6°50′	— 5°47′
Талдыкъ	— 6°36′	— 5°43′
Кизылъ-Артъ	— 6°30′	— 5°25′
Южный берегъ Кара-Куля	— 6°20′	— 5°10′
Музъ-Колъ	— 6°12′	— 5°14′
Акъ-Байталь	— 6°10′	— 5°7′
Постъ-Памирскій	— 6°6′	— 5°2′
Р. Кара-Су	— 6°0′	— 5°2′
Р. Аличуръ	— 5°50′	— 4°42′
Яшиль-Куль	— 5°50′	— 4°51′
Уй-Сунды	— 5°56′	— 5°1′
Гоопъ-Шабаръ	— 6°0′	— 4°55′
Шундеруй	— 6°0′	— 4°52′
Баргидимъ	— 6°0′	— 4°55′
Орошоръ	— 6°0′	— 4°40′
Нишузъ	— 6°0′	— 2°24′
Чадутъ	— 6°0′	— 4°50′
Дарсагре	— 6°0′	— 4°25′
Разуджъ	— 6°0′	— —
Хиджизъ	— 5°54′	— 4°32′
Имцъ	— 5°54′	— 4°50′
Хорогъ	— 5°40′	— 4°34′
Ишкашимск. П.	— 5°30′	— 4°33′
Намадгутъ	— 5°24′	— 4°26′
Лянгаръ-Гиштъ	— 5°36′	— 4°31′
Мазаръ-Шопе	— 5°45′	— —
Джурты-Гумбезъ	— 5°51′	— 4°54′

Изъ таблицы видимъ, что склоненіе на Памирѣ всюду по абс. вел. меньше нормальнаго. Въ западномъ Памирѣ уклоненія больше, чѣмъ въ восточномъ.

Въ Нишузѣ, въ тѣснинѣ рѣки Биртнызъ, аномалія достигаетъ 3°36′.

Точно также и по отношенію къ наклоненію и горизонтальной силѣ были демонстрированы аналогичныя таблицы. Для всѣхъ трехъ элементовъ уклоненія отъ нормы болѣе въ западномъ Памирѣ, чѣмъ въ восточномъ. Въ Шундеруѣ (ущелье Биртныза) горизонтальныя силы болѣе нормальной на 0,0150 единицъ (сантиметръ, граммъ, секунда).

По предложенію докладчика Собраніе почтило память П. Т. Пасальскаго вставаніемъ и выразило оживленными рукоплесканіями благодарность приватъ-доценту Новороссійскаго университета Б. П. Вейнбергу, окончившему работы П. Т. Пасальскаго.

22-го декабря.

(10 ч. утра).

Почетный предсѣдатель П. А. Зиловъ, почетный секретарь Н. П. Кастеринъ.

Дѣлаютъ сообщенія:

Де Метцъ, Г. Г., проф. «О временномъ двойномъ лучепреломленіи въ жидкостяхъ».

Коснувшись кратко явленій двойного лучепреломленіи свѣта въ твердыхъ тѣлахъ, докладчикъ перешелъ къ подробному разбору этихъ явленій въ жидкостяхъ. Сначала онъ разобралъ работы съ отрицательными результатами Wertheim'a, Kundt'a, Lehmann'a по дв. преломленію въ узловыхъ точкахъ звучащихъ жидкихъ колоннъ, а потомъ остановился на работахъ Mach'a Maxwell'a, Reiger'a въ пластическихъ тѣлахъ. Особенное вниманіе докладчикъ удѣлилъ изслѣдованіемъ Kundt'a, Де Метца, Umlauf'a, Almy и Hill'я во вращающихся жидкостяхъ и на теоретическія изслѣдованія по этому вопросу Maxwell'a, Шведова, L. Natanson'a. Считая, однако, невозможнымъ ограничиться только этою областью явленій, онъ перешелъ къ разбору дв. лучепреломленія въ жидкостяхъ въ электрическомъ полѣ, открытаго Röntgen'омъ, Quincke и др.

Сопоставляя полученные такими путями результаты, онъ обнаружилъ неполноту данныхъ и потому произвелъ новые дополнительные опыты по дв. лучепреломленію въ электрическомъ полѣ надъ касторовымъ, оливковымъ и параффиновымъ маслами и надъ коллодіумомъ ($4^0/_0$), канадскимъ бальзамомъ и $2^0/_0$ воднымъ растворомъ желатины. Это дало ему возможность убѣдиться, что однѣ изъ жидкостей обладаютъ только дв. лучепреломленіемъ въ электрическомъ полѣ; другія—только въ механическомъ полѣ, и, наконецъ, нѣкоторыя а именно: касторовое, оливковое, миндальное, сурѣпное масла и рыбій жиръ въ томъ и другомъ поляхъ.

Желая освѣтить область этихъ загадочныхъ явленій, докладчикъ обратилъ вниманіе собранія на химическія и ботаническія изслѣдованія коллоидовъ и на ихъ структуру, согласно Naegeli, Schwendener'y, Ebner'y, Ambronn'y и др., и на троякое состояніе въ нихъ воды: конституціонное, состояніе сцѣпленія (Adhesionswasser) и капиллярное.

Совокупность всѣхъ упомянутыхъ явленій и работъ приводитъ, по мнѣнію докладчика, къ необходимости признать за многими жидкостяпи структурный характеръ. Только тогда естественно объясняются наблюдаемыя въ нихъ явленія дв. лучепреломленія. Когда приложенныя силы въ состояніи деформировать данную жидкость, то мы и наблюдаемъ въ нихъ дв. лучепреломленіе; когда-же онѣ не въ состояніи произвести соотвѣтственной деформаціи, то послѣднее отсутствуетъ. Такъ въ электрическомъ полѣ вслѣдствіе діэлектрической поляризаціи, можно ожидать деформаціи и дв. лучепреломленія только у непроводниковъ, въ механическомъ полѣ только у такихъ жидкостей, коихъ внутреннее треніе достаточно для деформаціи ихъ структуры. Отсюда дв. лучепреломленія не можетъ быть у проводящихъ жидкостей и растворовъ въ

электрическомъ полѣ; его не можетъ быть у соляныхъ растворовъ въ механическомъ полѣ; тамъ силы внутренняго тренія недостаточны для соотвѣтственной деформаціи растворенныхъ солей, ибо, по Bravais, требуется весьма значительно деформирующая сила для образованія дв. лучепреломленія, напр., въ каменной соли, и подобная сила не можетъ возникнуть изъ одного внутренняго тренія жидкаго тѣла.

Въ заключеніе докладчикъ проектировалъ на экранѣ явленіе дв. лучепреломленія въ $2^0/_0$ вредномъ растворѣ желатины, помѣщенномъ въ спеціальный, конструированный имъ сосудъ, внутри котораго вращались параллельно другъ другу, но въ противоположныхъ направленіяхъ, два лопастные винта. Лучъ свѣта, проходя между ними параллельно плоскости ихъ вращенія, испытывалъ дв. преломленіе при одновременномъ вращеніи этихъ винтовъ въ ту или другую сторону. Въ отличіе отъ аппарата Maxwell'а настоящій не требовалъ значительныхъ скоростей вращенія и уже при слабомъ вращеніи винтовъ, вслѣдствіе ихъ значительнаго сжимающаго или растягивающаго дѣйствія на заключенную между ними жидкость, обнаруживалъ весьма значительное дв. лучепреломленіе, которое присутствующіе и наблюдали.

Михельсонъ, В. А. «Обзоръ новѣйшихъ изслѣдованій по термодинамикѣ лучистой энергіи».

Примѣненіе двухъ законовъ термодинамики къ явленіямъ распространенія и преобразованія лучистой энергіи было впервые сдѣлано Кирхгоффомъ и Клазіусомъ. Съ тѣхъ поръ термодинамикою радіаціи занимались сравнительно немногіе ученые и лишь въ самое послѣднее время, т. е. за послѣднее десятилѣтіе XIX вѣка, получены результаты, существенно дополняющіе и развивающіе ученіе, основанное Кирхгоффомъ.

Для успѣшнаго примѣненія второго закона къ явленіямъ радіаціи необходимо исходить изъ принциповъ, введенныхъ въ науку главнымъ образомъ Гельмгольцемъ и Больцманомъ, установившими, что главною отличительною чертою тепловой энергіи отъ прочихъ формъ энергіи является ея «нестройность».

Мѣра вѣроятности состоянія системы является вмѣстѣ съ тѣмъ мѣрою нестройности, и въ громадномъ большинствѣ случаевъ эту мѣру нестройности можно отождествить съ энтропіею. Слѣдовательно, истинный смыслъ второго закона лучше всего выражается тѣмъ, что всякая предоставленная самой себѣ сложная система стремится къ своему наиболѣе вѣроятному состоянію.

Изслѣдуя законы нестройной радіаціи, Бартоли, независимо отъ Максвела, доказалъ необходимость существованія свѣтового давленія и совершенно вѣрно вычислилъ его величину. Больцманъ неопровержимо установилъ законъ Стефана для идеальнаго чернаго тѣла, т. е. опредѣлилъ зависимость функцій Кирхгоффа отъ температуры. В. Винъ доказалъ прекрасную теорему объ однозначности фукціи Кирхгоффа и теоретически обосновалъ законъ измѣненія длины волны въ зависимости отъ температуры.

Наконецъ изслѣдованія цѣлаго ряда ученыхъ позволили найти форму той фукнціи, существованіе которой открылъ Кирхгоффъ и которая играетъ важнѣйшую роль во всемъ спектральномъ анализѣ. При этомъ М. Планкъ выяснилъ возможность полной нестройности въ распредѣленіи электромагнитныхъ возмущеній и этимъ самымъ способствовалъ установленію связи между электромагнитной теоріей свѣта и термодинамикой.—Законы термодинамики, от-

крытые изученіемъ явленій теплоты въ вѣсомыхъ тѣлахъ, распространены и на энергію невѣсомаго эфира.

Балясный, В. А. «Искусственные смерчи и вихри при помощи электричества».

Матеріаломъ для исскуственныхъ смерчей служитъ песокъ и масло (парафиновое). Схема устроена въ подражаніе природѣ такъ: генераторъ статическаго электричества (машина Вимсхерста) своимъ отрицательнымъ электродомъ примыкаетъ къ мѣдному шару въ 5 сант., изображающему облако; въ одномъ сантиметрѣ подъ нимъ находится поверхность масла, налитаго въ желѣзную кюветку, которая въ свою очередь присоединена къ положительному полюсу. При опытѣ съ пескомъ масло замѣняется сухимъ чистымъ кварцевымъ пескомъ. При пусканіи въ ходъ машины масло начинаетъ волноваться, изъ него поднимается нить, которая быстро утолщается и явленіе вполнѣ изображаетъ свой образецъ въ природѣ со сходствомъ даже во вращеніи вокругъ своей оси; песокъ, какъ болѣе тяжелый и мало подвижный элементъ, даетъ только нити, но не вращающіяся. Напряженіе при этомъ опытѣ не должно превосходить 20—25 тысячъ вольтъ.

Обсуждался вопросъ объ ассоціаціи.

На вечернее засѣданіе почетнымъ предсѣдателемъ избранъ Г. Г. Деметцъ, почетнымъ секретаремъ Б. П. Вейнбергъ.

Секція физики.

22-го декабря состоялось посѣщеніе членами XI Съѣзда Электротехническаго Института Императора Александра III. Прибывшіе на осмотръ члены, въ количествѣ около 45 человѣка, были встрѣчены директоромъ, преподавателями и студентами Института. Привѣтствовавъ членовъ, Н. Н. Качаловъ приступилъ къ осмотру Института, который начался съ электромеханической лабораторіи:

1) проф. А. А. Вороновъ показалъ электродвигатели различныхъ фирмъ;

2) въ химической аудиторіи демонстрировано проф. А. А. Кракау разложеніе воды горящей вольтовой дугой, причемъ получаемая смѣсь газовъ H_2 и CO было зажжена; показанъ эффектный опытъ съ добываніемъ желѣза по способу Гольдшмита;

3) въ лабораторіи физической химіи показаны Н. А. Пушинымъ приборы для опредѣленія растворимости, температуры замерзанія, теплоты растворенія и горѣнія, а также микроскопъ съ фотографическимъ аппаратомъ для изученія микроструктуры тѣлъ;

4) въ механической мастерской А. А. Кузнецовымъ показанъ приборъ Тарногроцкаго для испытанія прочности проводниковъ;

5) въ общей (электротехнической) аудиторіи проф. П. Д. Войнаровскій демонстрировалъ явленіе „резонанса напряженій“ въ цѣпи перемѣннаго тока при включеніи послѣдовательно емкости и самоиндукціи;

6) тамъ же проф. А. С. Поповымъ сдѣлано сообщеніе о безпроволочномъ телеграфѣ, сопровождавшееся демонстраціей приборовъ;

7) въ электротехнической (измѣрительной) лабораторіи проф. П. Д. Войнаровскимъ были объяснены практическія работы студентовъ по градуированію измѣрительныхъ приборовъ, изслѣдованію гальванометровъ и счетчиковъ, опре-

дѣленію энергіи перемѣннаго тока, коэффиціента самоиндукціи и др., и демонстрировано нагрѣваніе брони кабеля при прохожденіи перемѣннаго тока при одиночномъ проводѣ;

8) въ фотометрической лабораторіи А. А. Кузнецовымъ объясненъ способъ измѣренія свѣта дуговой лампы;

9) въ электротехнической лабораторіи проф. А. А. Кракау показаны работы студентовъ по электролизу, переносъ іоновъ, провѣрка второго электролитическаго закона Фарадея, образованіе ньютонскихъ колецъ при электролизѣ свинцовыхъ солей;

10) въ ремонтно-учебной мастерской С. И. Тихоновымъ показаны работы студентовъ (зажимы, выключатели, маленькіе моторы) и приборы, служащіе для этихъ работъ;

11) въ физическомъ кабинетѣ показаны проф. А. С. Поповымъ опыты съ критической температурой CO_2, приборъ для опредѣленія механическаго эквивалента тепла и др. приборы;

12) въ помѣщеніи телеграфной и телефонной учебной станціи проф. П. С. Осадчимъ показаны телеграфнные аппараты Морза, Юза, Витстона, безпроволочный телеграфъ и приборы для изслѣдованія кабелей.

Осмотръ окончился около $5^1/_2$ часовъ.

Засѣданіе секціи

($7^1/_2$ ч. веч.).

Почетный предсѣдатель Г. Г. Де-Метцъ, почетный секретарь Б. П. Вейнбергъ.

Эйхенвальдъ, А. А. демонстрируетъ говорящую вольтову дугу.

Миткевичъ, В. Ф. демонстрируетъ алюминіевый выпрямитель перемѣннаго тока.

Игнатовскій, В. С. демонстрируетъ большой фонарь фирмы Цейссъ въ Іенѣ.

Шкляревичъ, А. В. демонстрируетъ новый приборъ для рентгенизаціи фирмы Сименсъ и Гальске.

23-го декабря

(10 ч. утра).

Почетный предсѣдатель Н. Н. Шиллеръ, почетный секретарь А. В. Цингеръ.

Дѣлаютъ сообщенія:

Умовъ, Н. А. «О соотношеніи между коэффиціентами въ выраженіи потенціала земного магнетизма».

Подробное изложеніе подъ заглавіемъ: „Ein Versuch die magnetischen Typen des Erdmagnetismus zu ermitteln“, помѣщено въ Bulletin de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou, № 1, 1902 г.

Обсуждается вопросъ о Русской ассоціаціи.

Мышкинъ, Н. П. «Движеніе тѣла, находящагося въ потокѣ лучистой энергіи“.

Предметъ доклада составляло описаніе опытовъ, имѣвшихъ цѣлью выяснить, какое движеніе получаетъ тѣло, если оно находится въ потокѣ лучи-

стой энергіи. Опыты показали, что такое тѣло стремится вращаться противъ часовой стрѣлки. Такая закономѣрность въ явленіи побудила докладчика поставить систематическія наблюденія надъ дѣйствіемъ разсѣяннаго дневного свѣта на легко подвижную систему, находящуюся въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи. Подвѣсъ системы — бифилярный. Наблюденія были начаты съ 1-го іюня 1900 г. и ведутся непрерывно до сихъ поръ. Полученный изъ наблюденій цифровой матеріалъ обнаружилъ, что разсѣянный дневной свѣтъ также стремится вращать подвижную систему прибора противъ часовой стрѣлки. Въ колебаніяхъ системы проявляется правильный суточный и годовой ходъ, при чемъ на амплитудѣ суточныхъ колебаній отражается вліяніе облачности. Кромѣ того, наблюденіями констатировано вліяніе совершающихся въ атмосферѣ возмущеній, и обнаружено явленіе, аналогичное магнитнымъ бурямъ. Вліяніе луны мало замѣтно.

Гезехусъ, Н. А. «Вліяніе температуры на электрическую разность прикосновенія и объ электизаціи пыли».

На основаніи того, что электризація прикосновенія должна обусловливаться іонодиссоціирующей способностью тѣлъ и поверхностною плотностью ихъ, можно было заключить, что при постепенномъ нагрѣваніи нѣкоторыя тѣла могли изъ отрицательныхъ по отношенію къ холодному тѣлу сдѣлаться затѣмъ положительными. Это на самомъ дѣлѣ оправдалось относительно стекла, сѣры и др. тѣлъ. Кромѣ того, можно было думать, что такъ какъ пыль обладаетъ меньшею поверхностною плотностью сравнительно съ плотнымъ тѣломъ, то пыль должна электризоваться отрицательно. И это слѣдствіе подтверждается опытами.

Николаевъ, В. В. „Электрическое поле въ электролитахъ“.

Докладчикъ подтверждаетъ опытнымъ путемъ теорію электрическаго тока, данную профессоромъ Пойнтингомъ. Оказывается, что въ электролитахъ существуетъ поле Фарадеевыхъ э. с. трубокъ, присутствіе которыхъ обнаруживается пондермоторными силами, движущими проводники, помѣщенные въ электролитѣ (дистил. вода); діэлектрики (подвижные) проявляютъ себя какъ тѣла діэлектрическія и перемѣщаются въ мѣста наиболѣе слабаго напряженія поля.

Николаевъ, В. В. „Электромагнитная реакція“.

Демонтрируетъ приборъ, показывающій, что проводникъ тока, помѣщенный въ оси вращенія магнита недѣятеленъ, чѣмъ оправдывается гипотеза Лапласа элементарной электромагнитной реакціи.

Демонстрируютъ опыты:

Зубаревъ, Б. И. Явленія Тесла.

Индриксонъ, Ф. Н. Опыты съ жидкимъ воздухомъ.

Игнатовскій, В. С. Фонарь Цейсса.

Балясный, В. А. «Опытъ выясненія теоріи бобины Румкорфа».

Обыкновенно при изслѣдованіяхъ теоріи бобины Румкорфа она трактуется какъ простой случай трансформаціи тока малаго напряженія и большой мощности въ токъ обратнаго значенія. Между тѣмъ, дѣло нѣсколько сложнѣе, именно: уже первичная обмотка въ связи съ конденсаторомъ, при наличности пульсирующаго тока, представляетъ изъ себя сама по себѣ трансформаторъ и повышаетъ напряженіе батареи примѣрно въ десять разъ. Демонстрація показываетъ, что токъ размыканія (самоиндукція) развиваетъ на борнахъ первич-

ной обмотки напряженія въ 100 вольтъ и болѣе. Этотъ токъ, называемый экстратокомъ, отведенный отъ борновъ конденсатора въ трансформаторъ съ малымъ количествомъ желѣза въ сердечникѣ, развиваетъ искру, превосходящую длиной искру, которую бы можно было получить непосредственно изъ трансформатора, пользуясь имъ какъ бобиной. Это объясняется отсутствіемъ осложняющихъ явленій, сопровождающихъ намагничиваніе сердечника во второмъ случаѣ.

Вечернее засѣданіе—соединенное съ секціей химіи (прот. см. въ хим. части журнала въ № 1, стр. 15, отдѣлъ второй).

Осмотры.

Поѣздка въ Главную Палату мѣръ и вѣсовъ 23 декабря. Было произведено два осмотра съ 11 до 2 ч. 35-ю лицами и съ 2 до $5^1/_2$ ч. 47-ю лицами; при первомъ—посѣтители были раздѣлены на двѣ группы, при второмъ—на три. Въ нѣкоторыхъ отдѣлахъ давалъ объясненія проф. Д. И. Менделѣевъ. Особый интерссъ возбуждали: отдѣленіе точнаго взвѣшиванія, автоматическая дѣлительная машина, компараторное отдѣленіе и многое другое, при чемъ публика получала при желаніи самыя подробныя объясненія.

Посѣщеніе Технологическаго Института Императора Николая I членами XI съѣзда. Въ осмотрѣ участвовало свыше 30 человѣкъ. Обзоръ начался съ осмотра музея, гдѣ хранителемъ музея г. Мурашко показаны, между прочимъ, различные измѣрительные приборы, модели, иллюстрирующія фабричныя производства, модели машинъ, мостовъ и др. Затѣмъ состоялся осмотръ механической мастерской, гдѣ г. Крупскимъ показаны работы студентовъ, какъ, напримѣръ, изготовленный ими створный кранъ и части такого же крана въ несобранномъ видѣ; далѣе были показаны разнообразные станки и инструменты, служащіе для этихъ работъ, а также большая паровая машина, служащая для учебныхъ цѣлей и имѣющая особыя приспособленія для снятія діаграммъ ея хода, для опредѣленія полезнаго дѣйствія ея и для опредѣленія расхода воды. Машина развиваетъ 40 лош. силъ (полезнаго дѣйствія).

Въ новой физической аудиторіи проф. Н. А. Гезехусъ демонстрировалъ вольтову дугу, двигающуюся между двумя мѣдными пластинками, расположенными подъ угломъ, а также дугу, образующуюся между жидкими электродами (струйками подкисленной воды); при этомъ мѣсто молоточка при спирали Румкорфа занималъ особый электролитическій прерыватель. Далѣе было демонстрировано явленіе звучащей вольтовой дуги и приборъ Н. А. Газехуса для опредѣленія влажности, основанный на измѣреніи упругости воздуха, насыщеннаго парами воды.

Былъ демонстрированъ устроенный имъ приборъ для электрической сигнализаціи, при чемъ для передачи 8 отдѣльныхъ сигналовъ (вспышекъ лампочекъ накаливанія) достаточно было 3 проводовъ, а для сигналовъ 4 проводовъ.

Послѣ того состоялся осмотръ химической лабораторіи. Члены съѣзда, встрѣченные проф. Явейномъ, осмотрѣли послѣдовательно: лабораторіи для качественнаго и количественнаго анализовъ, для работъ по органической химіи, кабинеты для спеціальныхъ работъ, библіотеку и большую аудиторію.

24-го декабря

(10 ч. утра).

Почетный предсѣдатель А. П. Соколовъ, почетный секретарь М. П. Косачъ.

Были сдѣзаны обзоры:

Гольдгаммеръ, Д. А. „Современный взглядъ на намагничеие свѣта“.

Шиллеръ, Н. Н. „Основные законы термодинамики“.

Разборъ основныхъ законовъ термомидамики былъ представленъ референтомъ съ точки зрѣнія постепенной схематизаціи понятій о термическихъ явленіяхъ въ формѣ количественныхъ соотношеній и въ формѣ построенія для этихъ явленій механической картины. На первой изъ упомянутыхъ ступеней схематизаціи обосновываются представленія о термическихъ параметрахъ и о термическомъ общеніи. Отсюда вытекаетъ представленіе о существованіи энтропіи обратимыхъ процессовъ, независимо отъ ихъ механическаго толкованія. Вторая ступень схематизаціи приводитъ насъ къ установленію тождества между термическимъ измѣненіемъ энергіи системы и измѣненіемъ, обусловленнымъ работою внѣшнихъ приложенныхъ силъ. Упомянутое тождество, соединенное съ условіемъ энтропіи, ведетъ къ рѣшенію термодинамической задачи для обратимыхъ измѣненій. Заключеніе объ увеличеніи энтропіи при необратимыхъ измѣненіяхъ распадается на двѣ части: 1) Случай необратимости, зависящій отъ существенно необратимыхъ параметровъ, измѣняющихся безъ скорости, выясняется безъ помощи механической схемы. 2) Случай необратимости, зависящій отъ возникающихъ скоростей, выясняется при помощи условій нарушенія равновѣсія между внѣшними силами и внутренними реакціями.

Проф. П. А Зиловъ, по порученію проф. Эттингена, обращается съ просьбою къ гг. лаборантамъ, ассистентамъ высшихъ учебныхъ заведеній и преподавателямъ среднихъ учебныхъ заведеній присылать ему (Prof. D-r Oettingen, Leipzig, Universität) свои адреса; по присылкѣ адреса будетъ высланъ листъ съ вопросами, отвѣты на которые послужатъ для составленія *Біографическаго лексикона*, издаваемаго проф. Эттингеномъ.

На слѣдующее засѣданіе 26 декабря выбраны почетнымъ предсѣдателемъ Н. Д. Пильчиковъ, почетнымъ секретаремъ М. С. Сегель.

Поѣздка въ Главную Палату Мѣръ и Вѣсовъ.

Первый осмотръ продолжался съ 11 час. до 2 час. 40 мин. Въ немъ участвовало 36 лицъ, раздѣлившихся на 2 группы. Второй осмотръ продолжался отъ 2 до 5 час. 40 минутъ. Число посѣтителей при второмъ осмотрѣ простиралось до 117 человѣкъ. Изъ нихъ составилось 5 группъ. Въ отдѣленіи жидкаго воздуха особенно понравились спектръ поглощенія жидкаго воздуха, взрывъ гремучей смѣси изъ кислорода жидкаго воздуха и паровъ спирта и опытъ превращенія мягкаго карандаша въ твердый послѣ погруженія его въ жидкій воздухъ.

Какъ и въ предыдущіе дни во многихъ случаяхъ объясненія давалъ управляющій Палатою Д. И. Менделѣевъ. Въ отдѣленіи вѣсовомъ демонстрировалъ приборы Ѳ. П. Завадскій, въ компараторномъ — Ф. И. Блум-

бахъ и Н. И. Адамовичъ, въ электрическомъ — И. А. Лебедевъ, въ термометрическомъ и барометрическомъ—М. В. Ивановъ, въ фотометрическомъ—И. Т. Гольдбергъ, въ манометрическомъ — К. Н. Егоровъ, въ образцовой повѣрочной палаткѣ торговыхъ мѣръ и вѣсовъ — В. А. Мюллеръ, въ отдѣленіи для вывѣрки образцовыхъ мѣръ для палатокъ и клеймленія стеклянной посуды песочною струею—М. П. Винокуровъ. Дѣйствіе Атвудовой машины объяснялъ Н. И. Адамовичъ. Кромѣ этихъ лицъ въ объясненіяхъ участвовали всѣ лаборанты палаты.

Жидкій воздухъ показывалъ по большей части Ф. И. Блумбахъ; опытъ Зеемана проф. Н. Г. Егоровъ.

Уступая желанію многихъ посѣтителей, проф. Егоровъ обѣщалъ демонстрировать спектръ вольтовой дуги помощью Роулэндовой рѣшетки 29 декабря, въ 2 часа дня.

Засѣданіе секціи 26-го декабря.

(10 ч. утра).

Почетный предсѣдатель Н. Д. Пильчиковъ, почетный секретарь М. С. Сегель.

Демонстрируютъ:

Боргманъ, И. И. „Явленіе электрическаго свѣченія въ газахъ“.

Докладчикъ демонстрировалъ:

1) Явленіе свѣченія безъэлектродныхъ трубокъ съ разрѣженнымъ газомъ подъ вліяніемъ измѣняющагося электрическаго поля.

2) Явленіе узла въ Гейсслеровой трубкѣ, присоединенной къ электродамъ, помѣщаемымъ на концахъ желоба, въ которомъ находится слабо проводящая жидкость и третій подвижной электродъ, соединенный съ однимъ полюсомъ катушки Румкорфа, а также примѣненіе этого явленія къ измѣренію малыхъ электрическихъ ёмкостей.

Явленія свѣченія разрѣженныхъ газовъ около проводниковъ, соединяемыхъ съ полюсамы катушки Румкорфа.

Работа была помѣщена въ 1901 году въ журналѣ „Русскаго-Физико-Химическаго Общества“ и въ Physikalische Zeitschrift за 1901 г.

Шателенъ, М. А. „Курбографъ для перемѣнныхъ токовъ“.

Приборъ служитъ для вычерчиванія на экранѣ кривыхъ перемѣннаго тока и кривыхъ электродвижущихъ силъ. Приборъ описанъ въ журналѣ „Электричество“ за 1901 годъ. Показаны кривыя, получающіяся при прохожденіи тока по пути съ емкостью и самоиндукціей и кривыя, получающіяся при сложеніи двухъ перемѣнныхъ электродвижущихъ силъ разныхъ періодовъ (синхронизація альтернаторовъ).

На слѣдующее засѣданіе 27-го декабря въ $1^1/_2$ часа дня почетнымъ предсѣдателемъ выбранъ В. А. Михельсонъ, почетнымъ секретаремъ Н. П. Мышкинъ.

Засѣданіе секціи 27-го декабря.

(10 ч. утра).

Различные опыты:

Шкляревичъ, А. В., демонстрировалъ приборъ на выставкѣ фирмы Сименсъ и Гальске.

Розенбергъ, В. Л., въ малой аудиторіи объяснялъ свои приборы.

Игнатовскій, В. С., въ комнатѣ № 29 показывалъ опыты распространенія электрическихъ колебаній.

Жукъ, Я. Н., показывалъ въ комнатѣ № 29 новые опыты по электричеству.

Засѣданіе секціи.

($1^1/_2$ ч. дня).

Почетный предсѣдатель В. А. Михельсонъ, почетный секретарь Н. П. Мышкинъ.

Демонстрируютъ:

Гольдгаммеръ, Д. А., и Аристовъ, И. И. Ручной регуляторъ и простой электролитическій прерыватель Симона.

Поповъ, А. С. Телеграфированіе безъ проводовъ.

Гершунъ, А. Л. Цвѣтная фотографія.

На слѣдующее засѣданіе избраны почетнымъ предсѣдателемъ Ѳ. Н. Шведовъ, почетнымъ секретаремъ А. Р. Колли.

Вечернее собраніе—соединенное съ Русскимъ Физико-Химическимъ Обществомъ (протоколъ см. въ № 1 журнала, химич. часть, стр. 1).

28-го декабря.

(10 ч. утра).

Вмѣсто отсутствующаго Ѳ. Н. Шведова предсѣдательствуетъ Д. А. Гольдгаммеръ, почетный секретарь А. Р. Колли.

Сдѣланы доклады:

Миткевичъ, В. Ѳ. «Къ вопросу о нарушеніи симметріи перемѣннаго тока».

Докладчикъ касается вопроса о нарушеніи симметріи перемѣннаго тока при прохожденіи его чрезъ газообразную среду, ограниченную разнородными электродами. Разбирается случай Вольтовой дуги. Сюда же докладчикомъ относится также явленіе электрическаго свѣченія и алюминіевый выпрямитель перемѣннаго тока. Въ обоихъ случаяхъ основное явленіе тоже, что и въ вольтовой дугѣ.

Докладчикъ обращаетъ вниманіе на опыты Блонделя, которыми установлены два режима вольтовой дуги перемѣннаго тока между разнородными электродами. При первомъ режимѣ — короткая дуга — наблюдается слабая диссимметрія. При второмъ режимѣ — длинная дуга — сильная диссимметрія. Переходъ отъ одного режима къ другому совершается рѣзко.

Для того чтобы провѣрить мнѣніе Аронса и Ланга, докладчикъ произвелъ непосредственныя измѣренія обратной электродвижущей силы Вольтовой дуги. Съ этою цѣлью наблюдалась кривая разности потенціаловъ между электродами дуги въ самый моментъ возникновенія ея. Измѣреніе производилось компенсаціоннымъ методомъ. Для наблюденія формы кривой примѣнена была трубка Брауна.

Полученные результаты помѣщены въ слѣд. таблицѣ:

+ \ −	Уголь безъ фит.	Уголь съ фит.	Мѣдь.	Алюминій.	Желѣво.	Ртуть.
Уголь безъ фитиля	12	14	16	16	16	6
Уголь съ фитилемъ	7	6				
Мѣдь	9		8		15	
Алюминій	8			16		
Желѣзо	10		17		16	
Ртуть	11					

Вольты.

На основаніи своихъ опытовъ докладчикъ приходитъ къ заключенію, что различіемъ обратной электродвижущей силы Вольтовой дуги между разнородными электродами въ зависимости отъ направленія тока можетъ быть объяснена диссимметрія перемѣннаго тока только при первомъ режимѣ (слабая диссимметрія). Вѣроятно здѣсь играетъ нѣкоторую роль и измѣненіе сопротивленія дуги. Что же касается второго режима, когда наблюдается сильная диссимметрія, то докладчикъ полагаетъ, что въ этомъ случаѣ имѣемъ дѣло съ нѣкоторою одностороннею проводимостью, которая при нѣкоторыхъ условіяхъ рѣзко проявляется въ Вольтовой дугѣ перемѣннаго тока между разнородными электродами.

По предложенію г. предсѣдателя собраніе приступаетъ къ обсужденію вопроса о мѣстѣ XII съѣзда. Принимается предложеніе проф. Н. Д. Пильчикова и мѣстомъ будущаго съѣзда избирается Одесса. Съѣздъ будетъ происходить въ Августѣ 1904 г.

Дѣлаютъ доклады:

Кузнецовъ, А. А. «О примѣненіи синхроннаго двигателя въ приборѣ для измѣренія разностей фазъ въ цѣпяхъ перемѣнныхъ токовъ».

Примѣненіе синхроннаго двигателя даетъ возможность при помощи контактнаго приспособленія и телефона, введеннаго въ контактную цѣпь, отвѣтвляемую отъ зажимовъ безъиндукціоннаго сопротивленія, производить непосредственныя измѣненія разности фазъ между электродвижущей силой и силой тока, причемъ указанія получаются въ различныя стороны въ зависимости отъ того, существуетъ ли опереженіе или запаздываніе тока относительно электродвижущей силы. Приборъ пригоденъ для всякой частоты перемѣннаго тока. Подробное описаніе см. «Электричество» 1900, №№ 11—12.

Кастеринъ, Н. П. a) О звуковомъ давленіи, b) Абсолютное измѣреніе звука давленіемъ (работа студ. В. Альберта) и c) Звуковыя волны въ воздухѣ длиною въ 0,8 мм. (по изслѣд. студ. Н. Златовратскаго).

Роговскій, Е. А. «О внѣшней теплопроводности серебряныхъ проволокъ нагрѣваемыхъ токомъ въ водѣ».

Пропуская сильные токи (до 36 амперовъ) чрезъ тонкія проволоки изъ серебра (отъ 0,2 до 0,8 мм. діаметра), помѣщенныя въ струю воды, и измѣряя силу этого тока и разность потенціаловъ въ двухъ точкахъ проволокъ, можно было опредѣлить какъ температуру ихъ, такъ и внѣшнюю теплопроводность (H), т. е. количество теплоты, проходящей въ 1 сек. чрезъ 1 кв. с. поверхности, когда разность (Θ) между температурой проволоки и воды равна 1° Ц. Ее можно выразить для Θ выше 3°—4° Ц. такъ:

$$H = a + b\,\Theta,$$

гдѣ a—коэффиціентъ, зависящій отъ толщины проволокъ—обратно пропорціоналенъ кубу діаметра, b—почти не зависитъ отъ діаметра. Оба они суть линейныя функціи температуры воды (увеличиваются съ температурою). Величина H для тонкихъ проволокъ (около 0,28 мм. діам.) приблизительно пропорціональна корню квадратному изъ скорости теченія воды.

Роговскій, Е. А. «О гальванической деформаціи проволокъ».

При многократномъ и продолжительномъ пропусканіи въ теченіе 16 мѣсяцевъ сильныхъ токовъ (до 36 амперовъ) чрезъ серебряную проволоку въ водѣ оказалось, что длина ея возросла отъ 121,0 мм. до 127,2 мм., а толщина уменьшилась въ среднемъ съ 0,427 мм. до 0,412 мм. (по срединѣ до 0,399 мм.); толщина другой проволоки уменьшилась послѣ 42-хъ дневнаго употребленія съ 0,201 до 0,187 мм. Эти факты доказываютъ возможность существованія остаточной деформаціи проволокъ, производимой токомъ, а слѣд. и временной, наблюдавшейся Эдлундомъ и Стрейнцемъ и отвергаемой Экснеромъ и Блондло.

На слѣд. засѣданіе почетнымъ предсѣдателемъ избранъ Ф. Я. Капустинъ, почетнымъ секретаремъ Я. Н. Жукъ.

28-го декабря группа членовъ XI Съѣзда посѣтила физическую лабораторію Императорской Военно-Медицинской Академіи.

А. Н. Георгіевскимъ были показаны: приборъ Линде для полученіи жидкаго воздуха; автоматическій воздушный насосъ Ропса; полученіе разрѣженія въ Круксовой трубкѣ посредствомъ сгущенія жидкимъ воздухомъ имѣющейся въ ней CO_2; далѣе эпидіаскопъ Цейсса и др. приборы.

Н. А. Орловымъ демонстрированы: опыты Томсона съ запаздываніемъ тока (скидываніе кольца съ катушки, накаливаніе задержаннаго кольца и др.) и опыты съ токами Тесла (большого числа перемѣнъ), а именно: нѣкоторыя особенности, выказываемыя такимъ токомъ при прохожденіи толстыхъ проводниковъ, обращеніе такихъ токовъ въ токи высокаго напряженія и опыты съ послѣдними (свѣченіе Гейсслеровыхъ трубокъ и особыхъ лампочекъ Тесла, прохожденіе тока чрезъ человѣческое тѣло, явленіе тихаго разряда между двумя концентрическими кольцами, зажиганіе лучины на электродахъ и др).

29-го декабря.

(10 часовъ утра).

Почетный предсѣдатель Ф. Я. Капустинъ, почетный секретарь Я. Н. Жукъ.

Дѣлаютъ доклады:

Лебединскій, В. К. «Объ обращенномъ спектрѣ солнца».

Докладчикъ сообщилъ о результатахъ, полученныхъ на спектрограммѣ одного изъ моментовъ солнечнаго затменія (1896 г.), причемъ отмѣтилъ несовпаденіе яркихъ линіи обращеннаго спектра съ темными Фраунгоферовыми линіями спектра солнца.

Лебединскій, В. К. «О дѣйствіи ультрафіолетоваго свѣта на электрическую искру».

Докладчикъ демонстрировалъ явленіе зажиганія и тушенія искры ультрафіолетовымъ свѣтомъ; электродами искры служили латунные шарики и остріе.

Обсуждали вопросъ о субсидіи Русскому Физико-Химическому Обществу на предметъ изданія обзоровъ. Секція принимаетъ предложеніе проф. Боргмана обратиться къ распорядительному комитету XI Съѣзда съ просьбой ассигновать на этотъ предметъ 500 руб.

Дѣлаютъ доклады:

Колли, А. Р. «Новая метода возбужденія волнъ въ проволокахъ».

Возбужденіе электрическихъ колебаній въ проволокахъ основано на томъ, что часть возбуждаемой системы вводится, какъ часть самого вибратора.

Вибраторъ состоитъ такимъ образомъ изъ трехъ частей—средней, отведенной къ землѣ и входящей какъ часть возбуждаемой системы, и двухъ другихъ частей, къ которымъ подводятся заряды отъ катушки и которыя отдѣлены отъ средней искровыми промежутками. Колебанія въ вибраторѣ, а потому и въ проволокахъ, возбуждаются только въ томъ случаѣ, если обѣ части вибратора, къ которымъ подводятся заряды отъ катушки, одновременно разряжаются въ среднюю часть, что достигается тѣмъ, что обѣ эти части ставятся подъ электростатическое вліяніе другъ друга.

Колли, А. Р. «Изслѣдованіе дисперсіи электрическихъ волнъ въ водѣ».

Позьзуясь вышеописанной методой возбуждать въ проволокахъ колебанія опредѣленнаго періода, была изслѣдована дисперсія электрическихъ волнъ въ водѣ для волнъ отъ 80 см. до 20 см. длины, причемъ была обнаружена аномальная дисперсія и аномальная абсорбція.

Ноишевскій, К. І. «Новый селеновый приборъ».

Приборъ состоитъ изъ параболическаго зеркала, въ фокусѣ котораго помѣщается быстро вращающійся селеновый свѣтопріемникъ, покрытый неподвижными меридіональными нитями, и телефона. Телефонъ служитъ для сигнализаціи появленія свѣта, а кожа на лбу для проэкціи мѣста свѣтящагося предмета.

Наклоняя приборъ, мы можемъ не только найти направленіе, въ которомъ находится свѣтящійся предметъ, но и описать его границы въ пространствѣ.

Гершунъ, А. Л. «О нѣкоторыхъ свойствахъ выпрямленнаго перемѣннаго тока».

Работая съ электрическимъ выпрямителемъ перемѣннаго тока, В. Ѳ. Миткевичъ наблюдалъ явленіе выпрямленія синусоидальнаго тока въ волнистый, близкій къ постоянному, если въ цѣпи имѣется значительная самоиндукція. Докладчикъ теоретически изслѣдовалъ дѣйствіе выпрямленной синусоидальной электродвижущей силы въ цѣпи, содержащей самоиндукцію и емкость, и даетъ формулы, выражающія величину мгновенной силы тока при этихъ условіяхъ. Если въ цѣпи имѣется самоиндукція, то мгновенная сила тока никогда не дѣлается равной нулю, но колеблется вокругъ нѣкоторой средней силы тока, зависящей только отъ омическаго сопротивленія цѣпи; амплитуда колебаній тѣмъ меньше, чѣмъ больше самоиндукція цѣпи. Докладчикъ изслѣдовалъ затѣмъ форму тока, получающагося во вторичной обмоткѣ трансформатора, первичная обмотка котораго замкнута на выпрямленную синусоидальную электродвижущую силу, и на основаніи полученныхъ данныхъ объясняетъ нѣкоторые результаты опытовъ И. Ценнека (Wied. Ann. **69**, 859).

На слѣдующее засѣданіе въ $1^1/_2$ ч. дня 29-го декабря избраны почетнымъ предсѣдателемъ А. И. Садовскій, почетнымъ секретаремъ Н. Я. Точидловскій,

Жукъ, Я. Н. «Демонстрація нѣкоторыхъ опытовъ по электричеству» въ комнатѣ № 29.

1) Деформація проводниковъ при электризація ихъ.

2) Измѣненіе взаимодѣйствій между проводниками при измѣненіи потенціала той среды, въ которой они были погружены.

3) Движеніе конденсатора, пластинки котораго были погружены въ жидкости съ различной діэлектрической постоянной.

4) Втягиваніе твердыхъ и жидкихъ діэлектриковъ въ поле воздушнаго конденсатора.

Засѣданіе въ $1^1/_2$ ч. дня.

Почетный предсѣдатель А. И. Садовскій, почетный секретарь Н. Я. Точидловскій.

Дѣлаютъ сообщенія:

Соколовъ, А. П. «О свѣтовомъ давленіи» (работа проф. П. Н. Лебедева).

Работа напечатана въ 33 томѣ Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества за 1901 г.

Демчинскій, Н. А. «Работа атмосферы».

Николаевъ, В. В. «Магнитная реакція».

Значеніе восходящихъ и нисходящихъ токовъ для атмосфернаго электричества *Ф. Линке* [F. Linke. Drude's Ann. der Physik, **7**, p. 231, 1902].

Электростатическое поле земли въ настоящее время можетъ быть представлено въ видѣ безконечныхъ заряженныхъ поверхностей, при чемъ, если нѣтъ какихъ-либо возмущающихъ причинъ, наблюдается положительное, уменьшающееся вверхъ паденіе потенціала. Наблюденія надъ разсѣяніемъ заряда показываютъ, что въ атмосферѣ заключается большое количество іоновъ, преимущественно положительныхъ у поверхности земли, и въ равномъ количествѣ того и другого знака въ болѣе высокихъ слояхъ атмосферы. Въ этомъ полѣ находятся и электрическіе проводники: капли воды, пыль и дымъ.

Если эти проводники вслѣдствіе нѣкоторыхъ причинъ перемѣстятся по вертикальному направленію, то получается нѣкоторое количество свободнаго электричества того или другого знака въ зависимости отъ направленія перемѣщенія. То же можетъ происходить и въ небольшихъ массахъ воздуха при отсутствіи указанныхъ проводниковъ. Однако, вслѣдствіе проводимости воздуха получающаяся такимъ образомъ разность потенціаловъ обыкновенно скоро выравнивается, и лишь при выпаденіи осадковъ мы наблюдаемъ отрицательное паденіе потенціала. Это явленіе Линке объясняетъ быстрымъ возрастаніемъ отрицательной разности потенціаловъ при сліяніи капелекъ между собой въ болѣе крупныя.

При полетѣ на шарѣ Бернштейна наблюдалось такого рода паденіе потенціала. При подъемѣ шаръ прошелъ черезъ слой тумана на высотѣ 1000 метровъ, имѣющій положительный зарядъ; при спускѣ тотъ же слой былъ пройденъ на высотѣ 1800 метровъ и уже наблюдалось возрастающее отрицательное паденіе потенціала. Поэтому весьма желательны электрическія наблюденія при научныхъ подъемахъ на шарахъ.

Двойное колебаніе въ суточномъ ходѣ барометра указываетъ на существо-

ваніе восходящихъ и нисходящихъ токовъ въ атмосферѣ и можетъ быть сопоставлено съ двойнымъ колебаніемъ въ ходѣ атмосфернаго электричества въ ясные и тихіе дни.

Если допустить быстрыя вертикальныя перемѣщенія проводящихъ массъ, то получатъ свое объясненіе и значительные заряды, наблюдаемые въ атмосферѣ. Если токъ воздуха поднимается до 5000 метровъ съ начальнымъ градіентомъ въ 30 $\frac{\text{вольтъ}}{\text{метръ}}$, то получится разность потенціаловъ въ 150.000 вольтъ. Такимъ образомъ явленія грозъ могутъ быть объяснены очень просто. *В. В. Ш.*

Наведенная радіоактивность и вызываемая ею іонизація въ атмосферѣ. *Рутерфортъ и С. Алленъ* [Rutherford u. S. J. Allen. Physik. Zeitschrift, 3 p. 225, 1902].

Работы Эльстера и Гейтеля и Вильсона показываютъ, что естественная радіоактивность воздуха обладаетъ тѣми же свойствами, какъ и искусственная, получающаяся при дѣйствіи торія, радія и т. п. Рутерфордъ и Алленъ провѣрили это не только съ качественной, но и съ количественной стороны, пользуясь при наблюденіяхъ весьма чувствительнымъ квадрантнымъ электрометромъ Долезалека.

Для наблюденія надъ іонизаціей атмосферы имъ служилъ двойной, закрывающійся сверху крышкой, цинковый цилиндръ. Внутренній цилиндръ соединялся съ электрометромъ, наружный — съ однимъ изъ полюсовъ батареи и поддерживался при зарядѣ около 50 вольтъ. Испытаніе проводимости воздуха было произведено мѣсяцъ спустя послѣ того, какъ въ цилиндръ былъ заключенъ воздухъ; второе испытаніе сдѣлано, когда крышка была открыта. Іонизаціонный токъ между цилиндрами получился въ 2.3×10^{-13} ампера, что даетъ величину 15 іоновъ въ куб. сант. въ секунду (противъ 19 Вильсона). Такая проводимость существовала болѣе мѣсяца и, слѣдовательно, естественная радіоактивность сохраняется гораздо дольше, чѣмъ искусственная.

Послѣ этого авторы наполнили пространство между цилиндрами углекислотою, и оказалось, что проводимость получилась та же, что и въ воздухѣ.

Далѣе Рутерфордъ и Алленъ испытывали свойства радіоактивности, наведенной на металлическихъ прутьяхъ и проволокахъ, поддерживая ихъ нѣкоторое время въ свободной атмосферѣ при зарядѣ въ нѣсколько десятковъ тысячъ вольтъ.

При положительномъ зарядѣ радіоактивности почти не обнаруживалось, при отрицательномъ же она сказывалась очень ясно и можно было опредѣлить скорость ея ослабленія. Эта скорость оказалась значительно большей, чѣмъ при искусственной радіоактивности подъ дѣйствіемъ торія. Она падала до половины начальной величины въ первомъ случаѣ черезъ 45 минутъ, во второмъ— черезъ 11 часовъ.

Способность пронизывать тонкія пластинки алюминія оказалась для естественной радіоактивности лучшей по сравненію съ искусственной радіоактивностью.

Посредствомъ весьма остроумнаго приспособленія Рутерфордъ и Алленъ могли опредѣлить 1) скорость положительныхъ іоновъ, которая получилась равной 1.5 сант. въ сек. на 1 $\frac{\text{вольтъ}}{\text{сант.}}$ паденія потенціала (противъ 1,36, полученной Зелени), и 2) измѣненія количества іоновъ во времени въ атмосферѣ. Послѣдніе результаты оказались вполнѣ согласными съ наблюденіями Эльстера и Гейтеля и другихъ.

На основаніи этихъ опытовъ Рутерфордъ и Алленъ высказываютъ слѣдующія соображенія. Можно представить радіоактивность такимъ образомъ, что положительные носители заряда безъ присутствія электрическаго поля свободно носятся въ воздухѣ, въ присутствіи же поля осаждаются на катодѣ, гдѣ и ограничивается ихъ радіоактивность. Согласно воззрѣніямъ Томсона, они допускаютъ, что молекулы вещества обладаютъ свойствомъ выдѣлять съ большою скоростью отрицательные электроны. Можно допустить, что этимъ свойствомъ обладаютъ и газообразныя частицы нашей атмосферы и тогда всѣ явленія получаютъ простое объясненіе. Эльстеръ и Гейтель допускаютъ существованіе въ атмосферѣ какого либо особаго радіоактивнаго газа, который и вызываетъ явленія радіоактивности; однако не всѣ явленія можно просто объяснить при такомъ допущеніи, и предлагаемая авторами гипотеза поэтому имѣетъ преимущество. *В. В. Ш.*

Разсѣяніе электричества при испареніи жидкости. *Г. Беггеровъ* (Beggerow. Drude's Ann., 7, 1902, 494).

Весьма важный для теоріи происхожденія атмосфернаго электричества вопросъ объ уносѣ частицами испаряющейся жидкости электрическаго заряда ея подвергся весьма обстоятельному изслѣдованію автора. Свою работу авторъ началъ съ повторенія опытовъ Пелла, который получилъ положительный результатъ. Беггеровъ пришелъ къ противоположному выводу. Онъ находитъ, что результатъ Пелла объясняется тѣмъ, что у него испареніе происходило въ замкнутомъ пространствѣ, гдѣ влажность постепенно увеличивалась, и увеличеніе разсѣянія можетъ быть объяснено ухудшеніемъ изоляціи. Вообще авторъ замѣчаетъ, что на разсѣяніе вліяютъ различныя обстоятельства, которыя трудно оцѣнить; поэтому имъ былъ примѣненъ методъ одновременнаго наблюденія разсѣянія электричества съ двухъ сосудовъ, одного сухого и другого съ жидкостью. Такого рода наблюденія, когда можно было расчитывать на тождественность условій, не дали никакого различія въ скорости разсѣянія. Опыты свои авторъ производилъ надъ водой, растворомъ поваренной соли ($10^0/_0$), алкоголемъ ($95^0/_0$) и эфиромъ.

Далѣе авторъ, повторяя опыты Блэка, пытался открыть электрическіе заряды, которые могли бы уноситься парами, осаждая пары на изолированномъ проводникѣ, покрытомъ охлаждающейся смѣсью, и наблюдая его заряженіе. Хотя авторъ наблюдалъ въ теченіе большаго промежутка времени, осаждалъ больше пара и имѣлъ болѣе чувствительный электрометръ, чѣмъ Блэкъ, онъ также получилъ отрицательный результатъ. Наблюденія въ этомъ рядѣ опытовъ производились также одновременно надъ двумя, стоящими рядомъ и отдѣленными электрическимъ экраномъ приборами, однимъ сухимъ и другимъ съ жидкостью. Одна пара квадрантовъ электрометра соединялась съ однимъ приборомъ, другая съ другимъ. Такимъ образомъ, отклоненіе подвижной иглы показывало разность потенціаловъ обоихъ приборовъ. Жидкости, изслѣдованныя авторомъ, были слѣдующія: вода, растворъ поваренной соли ($10^0/_0$), алкоголь ($95^0/_0$), растворы уксуснаго и сѣрнокислаго урана ($1^0/_0$) и ртуть.

Основываясь на своихъ опытахъ, авторъ утверждаетъ, что при испареніи наэлектризованной жидкости, пары не уносятъ съ собой ея заряда. *А. А.*

Предѣльныя разности потенціаловъ электрическаго разряда въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи. *М. Теплеръ* (M. Teopler. Drude's Ann. 7, p. 477, 1902).

Различныя формы электрическаго разряда въ воздухѣ легко можно получить, если взять въ качествѣ электродовъ плоскость и остріе и измѣнять силу заряжающаго тока. Въ этомъ случаѣ для положительныхъ разрядовъ [1]) съ возрастаніемъ силы тока, по автору, получаются слѣдующія формы разрядовъ: темный разрядъ, прерывчатый разрядъ, сіяніе или полосчатый разрядъ (Streifenentladung), прерывчатый разрядъ, кистеобразный разрядъ и др.; для отрицательныхъ разрядовъ, — темный разрядъ, прерывчатый, кистеобразный или полосчатый и др. Въ настоящей работѣ авторъ поставилъ себѣ задачей изслѣдовать вліяніе измѣненія величины малаго электрода, который имѣлъ форму шарика, и разстоянія между электродами на величину разности потенціаловъ, соотвѣтствующую исчезновенію каждой изъ перечисленныхъ формъ разряда. Электроды, изъ которыхъ плоскій состоялъ изъ станіолеваго кружка діаметромъ 60 см., наклееннаго на стекло, соединялись мѣдными проволоками съ кондукторами электрофорной машины; между малымъ электродомъ и остріемъ иногда включался искровой промежутокъ (0,05 мм.), что вообще не мѣняло явленій за исключеніемъ кистеобразнаго положительнаго разряда, который при искровомъ промежуткѣ переходитъ въ полосчатый. Разность потенціаловъ измѣрялась помощью искромѣра, присоединеннаго параллельно электродамъ и маленькому искровому промежутку.

Результаты, полученные авторомъ, таковы. Предѣльныя разности потенціаловъ при положительныхъ разрядахъ вообще растутъ съ увеличеніемъ разстоянія между электродами и величины малаго электрода. Изъ этого общаго правила наблюдаются слѣдующія исключенія: 1) предѣльная разность потенціаловъ для полосчатыхъ разрядовъ почти не зависитъ отъ размѣровъ малаго электрода (анода); 2) предѣльная разность потенціаловъ для кистеобразныхъ разрядовъ не зависитъ отъ способа соединенія электродовъ съ электрофорною машиною, т. е., введенъ ли искровой промежутокъ или нѣтъ; она также не зависитъ въ довольно широкихъ предѣлахъ отъ емкости электродовъ (емкость измѣнялась присоединеніемъ лейденской банки). Кромѣ того она очень мало мѣняется съ измѣненіемъ размѣровъ малаго электрода.

Для отрицательныхъ разрядовъ наблюдается то же общее правило; исключеніе представляетъ полосчатый разрядъ, при которомъ предѣльная разность потенціаловъ уменьшается съ уменьшеніемъ малаго электрода (катода). Слѣдуетъ замѣтить, что для отрицательныхъ разрядовъ полосчатый разрядъ получается гораздо легче, чѣмъ кистеобразный. Послѣдній можно получить только при отсутствіи искрового промежутка и при очень остромъ маломъ электродѣ.

Что касается искрообразныхъ разрядовъ, то они вообще, при достаточной емкости электродовъ, соотвѣтствуютъ прерывистымъ разрядамъ, такъ что впервые они появляются при разности потенціаловъ равной предѣльной для темныхъ разрядовъ. Однако при существованіи искрового промежутка (0,05 мм.) замѣчается слѣдующее обстоятельство: при малыхъ разстояніяхъ между электродами разность потенціаловъ, соотвѣтствующая появленію искрообразныхъ разрядовъ равна предѣльной разности потенціаловъ для темныхъ разрядовъ; при большихъ же разстояніяхъ между электродами она равна предѣльной раз-

[1]) Положительнымъ разрядомъ авторъ называетъ такой разрядъ, когда остріе служитъ анодомъ; если же остріе служитъ катодомъ, то такой разрядъ авторъ называетъ отрицательнымъ.

ности потенціаловъ для кистеобразныхъ разрядовъ; такимъ образомъ, кривая, выражающая зависимость между разностью потенціаловъ при появленіи искръ и длиною искрового промежутка имѣетъ точку перегиба, при чемъ для положительныхъ разрядовъ эта точка перегиба соотвѣтствуетъ искровому промежутку, длина котораго въ пять разъ больше діаметра малаго электрода (анода).

Въ концѣ работы авторъ даетъ нѣсколько эмпирическихъ формулъ, вытекающихъ изъ его наблюденій. *А. А.*

Радіоактивныя вещества. *Ф. Геннингъ.* (F. Henning. Drude's Ann. 7, 1902, p. 562).

Авторъ изслѣдовалъ вторичную радіоактивность, т. е. радіоактивность, пріобрѣтаемую тѣлами нерадіоактивными подъ вліяніемъ тѣлъ радіоактивныхъ. Изслѣдованіе производилось слѣдующимъ образомъ: въ мѣдную трубку черезъ изолирующую пробку вводилась металлическая проволока или кружокъ, на дно трубки, на особой металлической чашечкѣ, клалось радіоактивное вещество (окись торія); трубка соединялась съ анодомъ, а проволока съ катодомъ батареи аккумуляторовъ (2—300 вольтъ). По истеченіи 22 часовъ проволока вынималась и вносилась въ другую подобную же трубку, но не содержащую радіоакктивныя вещества, изолированную и соединенную съ однимъ полюсомъ батареи изъ 100 Кларк. элементовъ, и наблюдалось наростаніе заряда на проволокѣ въ теченіе опредѣленнаго промежутка времени. Послѣ опыта, трубка и проволока очищались пескомъ и соляной кислотой.

Результаты были получены слѣдующіе: при малыхъ разностяхъ потенціаловъ проволоки и радіоактивнаго вещества вторичная радіоактивность проволоки растетъ вмѣстѣ съ поверхностью проволоки и убываетъ съ увеличеніемъ діаметра трубки. При большихъ разностяхъ потенціаловъ такой законности не наблюдается. Кривая, представляющая вторичную радіоактивность, какъ функцію разности потенціаловъ между радіоактивнымъ веществомъ и проволокой, вначалѣ круто поднимается вверхъ и затѣмъ ассимптотически приближается къ линіи, параллельной оси ординатъ. Съ увеличеніемъ толщины слоя радіоактивнаго вещества вторичная радіоактивность возрастаетъ приблизительно пропорціонально.

Весьма интересны изслѣдованія автора, посвященныя сравненію электропроводностей неактивнаго хлористаго барія и активнаго (акт. 1000). Если принять, по опредѣленію Кюри, атомный вѣсъ радія 174 и активность хлористаго радія 100000 — 150000, то электропроводность активнаго (1000) хлористаго барія должна быть, по вычисленію автора, на 0,24—0,40 процентовъ меньше электропроводности неактивнаго хлористаго барія. Тщательныя изслѣдованія автора однако не обнаружили этого. Авторъ предполагаетъ, что причину этой аномаліи можно видѣть въ томъ, что, благодаря присутствію радія, возникаетъ іонизація, которая и улучшаетъ проводимость. *А. А.*

Объ измѣненіи проводимости порошковъ подъ вліяніемъ электрической индукціи. *Г. Мураока* и *Т. Тамару.* (Muraoka и Tamaru. Drude's Ann. 7, 1902, p. 554).

Если между двумя параллельными металлическими столбиками или кружками, включенными послѣдовательно въ цѣпь элемента и гальванометра, насыпать металлическій порошокъ, то при замыканіи тока въ цѣпи, какъ показалъ Сундорфъ, сопротивленіе порошка уменьшается. При этомъ, по наблюденію авторовъ, между частицами порошка проскакиваютъ искры. При слѣдующихъ

замыканіяхъ искръ уже не видно и дальнѣйшаго уменьшенія сопротивленія не происходитъ. Если порошокъ взятъ угольный и при томъ сухой, то происходитъ увеличеніе сопротивленія. Авторы предполагаютъ, что уменьшеніе сопротивленіе металлическихъ порошковъ происходитъ отъ сплавленія частицъ порошка, а увеличеніе сопротивленіи сухого угольнаго порошка отъ распыленія его частицъ. Что касается причины, вызывающей появленіе искръ между частицами порошка, то авторы видятъ ее въ электродвижущей силѣ индукціи, возникающей въ цѣпи, вслѣдствіе присутствія гальванометра. Выключеніе гальванометра или включеніе емкости уничтожаютъ явленіе. Исходя изъ этого положенія, и принимая пластинки съ порошкомъ между ними за конденсаторъ, авторы получили формулу, выражающую наибольшую плотность электричества на пластинахъ въ зависимости отъ окончательной силы тока, размѣровъ конденсатора и самоиндукціи цѣпи. Принимая, что, уменьшеніе сопротивленія измѣняется параллельно съ измѣненіемъ плотности возбуждаемаго на дискахъ электричества, авторы получили на опытѣ подтвержденіе своей формулы.

А. А.

Скорость возсоединенія іоновъ въ газахъ при различныхъ давленіяхъ. *Макъ-Клёнгъ.* (Mc Clung. Phil. Mag. 3, 1902, 283).

Іонизація газа достигаетъ максимума, когда число образующихся въ единицу времени іоновъ становится равнымъ числу возсоединяющихся іоновъ. Если въ этотъ моментъ прекратить дѣйствіе источника радіаціи (лучи Рентгена), то, какъ это показалъ *Рутерфордъ*, дальнѣйшая скорость возсоединенія іоновъ можетъ быть выражена:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1),$$

гдѣ n—число іоновъ въ одномъ куб. сант. спустя время t послѣ прекращенія дѣйствія радіаціи, α—такъ называемый *коэффиціентъ возсоединенія*, т. е. постоянная для даннаго газа при данномъ давленіи. Интегрируя предыдущее уравненіе и обозначая чрезъ N то максимальное число іоновъ въ одномъ куб. сант., которое было въ газѣ въ моментъ прекращенія ($t = 0$) дѣйствія лучей, имѣемъ:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{N} = \alpha t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2).$$

Рутерфордъ ограничился атмосфернымъ давленіемъ, авторъ задался цѣлью изслѣдовать газы при другихъ давленіяхъ.

Методъ автора въ принципѣ тотъ-же, что и Рутерфорда. Источникомъ радіаціи служила обыкновенная фокусная трубка Рентгена. Спираль возбуждалась 110 вольтовымъ токомъ съ прерывателемъ Венельта. Черезъ алюминіевое окошко лучи проникали въ латунный цилиндръ, гдѣ и происходила іонизація. Въ цилиндрѣ былъ расположенъ рядъ равноотстоящихъ электродовъ изъ чрезвычайно тонкаго (0,00036 сант). алюминіеваго листа (прозрачнаго для лучей). Нечетные и четные электроды соединялись отдѣльно въ двѣ группы, представляя такимъ образомъ въ общемъ два электрода большой поверхности. Цилиндръ имѣлъ приспособленіе для выкачиванія и нагнетанія воздуха.

Послѣ десяти-секунднаго дѣйствія трубки (достаточнаго для достиженія максимальной іонизаціи), вторичная цѣпь спирали размыкалась, и спустя нѣ-

которое время t автоматически (помощью качающагося маятника) одной изъ группъ электродовъ (нечетныхъ) сообщалась опредѣленная электродвижущая сила E. Квадрантный электрометръ, соединенный съ группой другихъ электродовъ (четныхъ), давалъ отклоненіе пропорціональное числу (n) іоновъ, находившихся въ газѣ въ моментъ сообщенія первымъ электродамъ электродвижущей силы E. Отсюда легко было провѣрить соотношеніе (2).

Для воздуха примѣнялись давленія отъ 0.125 до 3 атмосферъ, для другихъ же газовъ (водородъ, углекислый газъ)—атмосферное и выше атмосфернаго на 5 миллим.

Для упомянутыхъ трехъ газовъ скорость возсоединенія іоновъ опредѣляется равенствомъ (1) и вытекающимъ изъ него (2).

Въ случаѣ воздуха скорость возсоединенія іоновъ возрастаетъ съ увеличеніемъ давленія (такъ какъ число n становится больше), но α не зависитъ отъ давленія.

Исходя изъ теоретическихъ соображеній, авторъ опредѣляетъ въ абсолютной мѣрѣ значеніе коффиціента α: для воздуха онъ равенъ $220 \times 10,^{-6}$ для углекислоты — $227 \times 10,^{-6}$ а для водорода — $191 \times 10,^{-6}$ что вполнѣ согласуется съ результатами *Тоусенда*, полученными инымъ методомъ.

Анг.

Вольтаметръ для слабыхъ токовъ. *Лефельдтъ..* (Lehfeldt. Phil. Mag. **3**, 1902, 158).

Въ узкую стеклянную трубку, снабженную на концахъ впаянными электродами, вводится капля раствора азотнокислой ртути; трубка въ остальной части заполняется ртутью и запаивается. Слабый электрическій токъ вызываетъ въ такой трубкѣ, вслѣдствіе явленія электролиза, медленное перемѣщеніе капли раствора отъ одного электрода къ другому. Это перемѣщеніе пропорціонально силѣ проходящаго тока, и можетъ быть легко измѣряемо микрометромъ. Если при сѣченіи трубки въ 0,624 кв. мм., сила тока $^1/_{12000}$ амп., то за одинъ часъ капля перемѣстится на 0,0735 мм. (Электрохимическій эквивалентъ ртути (амперъ-часъ) 7,470 гр., что соотвѣтствуетъ 0.5509 куб. сант. выдѣленной изъ раствора ртути). Для раствора берется 26,3 миллигр. соли на одинъ куб. сант. воды, съ прибавкой нѣкотораго количества азотной кислоты.

Анг.

Новый гигрометрическій методъ. *Уэдъ.* (Wade. Phil. Mag. **3**, 1902, 380).

Авторъ предлагаетъ для смачиванія шарика термометра употреблять вмѣсто воды сѣрную кислоту подходящей концентраціи (30—50°/₀). Прилагая формулу:

$$f = \varphi - k(t - \theta),$$

гдѣ f—упругость водяныхъ паровъ въ воздухѣ, t—температура сухого шарика термометра, θ—температура шарика, смоченнаго кислотой, φ—максимальная упругость для кислоты при температурѣ θ, авторъ на основаніи многочисленныхъ наблюденій даетъ для постоянной k значеніе 0.93 (въ среднемъ).

Одно изъ преимуществъ новаго метода состоитъ въ томъ, что показанія термометра не зависятъ отъ вентиляціи, по крайней мѣрѣ для разностей $(t - \theta)$, не превышающихъ 3° Ц. *Анг.*

ОГЛАВЛЕНІЕ

ФИЗИЧЕСКОЙ ЧАСТИ

4-го ВЫПУСКА.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Опредѣленіе температуры обращенія явленія Кельвина въ водородѣ. *Ольшевскій* (K. Olszewski. Phil. Mag. 8, 1902, 535).

Сжиженіе водорода путемъ послѣдовательныхъ расширеній возможно только при предварительномъ пониженіи его температуры. Извѣстны первыя неудачныя попытки Линде и Гампсона. Вопросъ о степени первоначальнаго охлажденія, составлявшаго у Дьюара и Трэверса — 200°, требуетъ знанія температуры обращенія явленія Кельвина-Джоуля въ водородѣ. Между тѣмъ до сихъ поръ извѣстны только теоретическіе подсчеты Витковскаго, дающіе для нея два различныхъ значенія: — 46° и — 79°,3 Ц. Авторъ задался цѣлью опредѣлить опытнымъ путемъ эту температуру.

Сжатый до 117—110 атмосферъ и охлажденный смѣсью твердой углекислоты съ эфиромъ, водородъ расширялся въ атмосферу. При — 78° (Ц.) расширеніе водорода сопровождалось небольшимъ нагрѣваніемъ, при — 83° охлажденіемъ. Около — 80°,5 (Ц.) расширеніе газа не вызывало измѣненія его температуры.

Принявъ за температуру обращенія явленія Кельвина температуру —80°,5 (Ц.), авторъ при помощи вычисленій пришелъ къ критической температурѣ водорода: —232°,6 (Ц.). Число это немного только разнится отъ температуры, найденной авторомъ опытно: —234°,5.

Слѣдовательно, для сжиженія водорода расширеніемъ достаточно охлаждать его до температуры —100°, которую легко получить, напримѣръ, при помощи вышеназванной смѣси твердой углекислоты съ эфиромъ. *Анг.*

Необходимость предположенія существованія эфира. *Гопкинсонъ* (B. Hopkinson. Phil. Mag. **3**, 1902, 123).

Въ противоположность метафизическимъ авторъ ищетъ логическихъ основаній для гипотезы существованія эфира.

Вопросъ объ участіи особой среды въ явленіи всемірнаго тяготѣнія, также какъ и во всѣхъ извѣстныхъ доселѣ свѣтовыхъ явленіяхъ, исключая распространенія свѣта, относится къ вопросамъ чисто метафизическимъ. Здѣсь нѣтъ логическаго основанія для предположенія существованія эфира, по крайней мѣрѣ до тѣхъ поръ, пока не удалось обнаружить на землѣ непосредственными опытами (Майкельсонъ и др.) воздѣйствія предполагаемаго эфира на тяжелую матерію.

Напротивъ, явленіе аберраціи неподвижныхъ звѣздъ необъяснимо безъ до-

пущенія существованія эфира, если только считать доказаннымъ, что самое движеніе свѣтящагося тѣла не вызываетъ явленія аберраціи. И дѣйствительно, наблюденія надъ спектрально (не телескопически) двойными звѣздами показываютъ, что въ тотъ моментъ, когда оба свѣтила находятся на линіи, соединяющей ихъ съ землей (одно свѣтило движется вправо, другое—влѣво), мы не видимъ ихъ въ телескопѣ раздвоенными, откуда и слѣдуетъ, что самое движеженіе свѣтила не вызываетъ смѣщенія, т. е. аберраціи. Въ этомъ авторъ усматриваетъ логическое основаніе для допущенія существованія промежуточнаго эфира. *Анг.*

Употребленіе плоскопараллельныхъ пластинокъ въ качествѣ интерференціоннаго спектроскопа. *О. Луммеръ.* (O. Lummer. Phys. Zeitschrift. **3**, p. 172. Докладъ на 73 съѣздѣ естествоиспытателей въ Гамбургѣ).

Въ интерференціонномъ спектроскопѣ Фабри и Перо рѣзкія и узкія кольца получаются вслѣдствіе увеличеніи отражательной способности пластинокъ посредствомъ слабаго серебренія. Луммеръ достигаетъ такихъ же результатовъ, заставляя свѣтъ, сообразно съ формулами Френеля, падать на одну плоскопараллельную пластинку подъ большимъ угломъ. При подобныхъ наблюденіяхъ нужно обращать вниманіе на то, чтобы всѣ, нѣсколько разъ отраженные отъ сторонъ пластинки, лучи приняли участіе въ интерференціи, т. е. нужно взять размѣры пластинки достаточно большими сравнительно съ ея толщиной, что и служитъ неудобствомъ метода. Помѣщая подобную пластинку на пути лучей въ спектроскопѣ, можно при достаточно широкой щели разсмотрѣть въ каждомъ, повидимому, однородномъ изображеніи щели нѣсколько системъ полосъ, соотвѣтствующихъ столькимъ же составляющимъ линіи. Такой способъ даетъ большую разрѣшающую силу, чѣмъ способъ Фабри и Перо. Напр., послѣдніе наблюдали въ каждой изъ желтыхъ линій ртути еще слабаго спутника, Луммеръ же нашелъ у каждой по 4 спутника, и т. д. Далѣе авторъ предлагаетъ видоизмѣненіе способа Фабри и Перо. При помощи своего метода авторъ предполагаетъ изслѣдовать измѣненіе линій въ магнитномъ полѣ. *Рж.*

Повѣрка закона Кирхгоффа на лучеиспусканіи и поглощеніи раскаленнаго турмалина. *Пфлюгеръ* (Pflüger, Drud. Ann. **7**, p. 806, 1902).

При помощи спектрофотометра Луммера и Бродхуна авторъ измѣряетъ количество свѣта, испускаемаго и поглощаемаго тонкой (0,5 мм. толщины) пластинкой турмалина, раскаленной въ пламени бунзеновской горѣлки, какъ для обыкновенныхъ, такъ и для необыкновенныхъ лучей. Цѣль работы — количественно провѣрить законъ Кирхгоффа, т. е. въ данномъ случаѣ равенство $\frac{Ae}{Ao} = \frac{Ee}{Eo}$ (A — поглощеніе, E — лучеиспусканіе), тогда какъ качественно опытъ этотъ былъ сдѣланъ уже самимъ Кирхгоффомъ. Предварительные опыты показали, что температура горѣлки колеблется настолько незначительно, что лучеиспусканіе пластинки ощутительно не измѣняется. Законъ Кирхгоффа вполнѣ подтверждается для красныхъ лучей (635 и 610 $\mu\mu$), отступленіе отъ приведеннаго равенства не превышаетъ въ 6 опытахъ 1,8%, при чемъ въ каждомъ опытѣ взята средняя величина изъ 10 измѣреній. Въ зеленой части спектра лучеиспусканіе было слишкомъ незначительно при температурѣ бунзеновской горѣлки, въ водородномъ же пламени пластинки скоро давали трещины. Въ желтой части спектра наблюденіямъ помѣшала натріевая линія, по временамъ вспыхивающая въ спектрѣ пламени горѣлки. *Рж.*

Измѣренія въ спектрахъ поглощенія. *Лаубенталь* (Laubenthal. Drud. Ann. 7, p. 851. 1902).

Форманекъ изучилъ (Ztft. f. analit. Ch. 39, p. 7) спектры поглощенія алканновой тинктуры (т. е. вытяжки изъ Alkannawurzel 95°/$_0$ алкоголемъ). Авторъ повторяетъ опыты Форманека, опредѣляя максимумъ полосы поглощенія по собственному методу, который онъ считаетъ наиболѣе точнымъ. Именно онъ спектрофотометромъ опредѣляетъ мѣста одинаковой яркости по обѣ стороны максимума и, постепенно суживая разстояніе между двумя такими мѣстами, достигаетъ наконецъ максимума. Алканновая тинктура краснаго цвѣта и даетъ 4 полосы поглощенія. По прибавленіи нѣсколькихъ капель раствора хлористаго металла I-й или II-й группы и нѣсколькихъ капель амміака, цвѣтъ тинктуры измѣняется въ синій и получается спектръ поглощенія, характерный для каждаго металла. У металловъ I-й группы двѣ полосы поглощенія, у металловъ II-й группы—три. Въ каждой группѣ съ возрастающимъ атомнымъ вѣсомъ полосы передвигаются къ красному концу спектра, но переходя отъ I-й ко II-й группѣ, замѣчается передвиженіе соотвѣтствующихъ полосъ къ голубой части спектра. Въ этомъ отношеніи спектры поглощенія аналогичны спектрамъ лучеиспусканія элементовъ по Кайзеру и Рунге. Эти наблюденія автора согласуются съ наблюденіями Форманека. Кромѣ того, авторъ находитъ, что отношеніе длинъ волнъ максимумовъ двухъ полосъ поглощенія величина постоянная для каждой группы, но измѣняется при переходѣ отъ одной группы къ другой. *Рж.*

Новый случай свѣтопоглощенія, разсматриваемый какъ электрическій резонансъ мелкихъ металлическихъ частицъ. *Вудъ* (R. W. Wood. Phil. Mag. 3, 1902, 396).

Если въ стеклянной трубкѣ (въ пустотѣ) плавить кусокъ чистаго щелочного металла (натрій, калій, литій), то окружающія болѣе холодныя стѣнки трубки покрываются внутри налетомъ, дающимъ въ проходящемъ свѣтѣ яркое окрашиваніе. Микроскопъ разлагаетъ налетъ на чрезвычайно мелкія частицы (діаметръ отъ 0,0003 до 0,0002 мм.) металла, меньшія, нежели длина свѣтовыхъ волнъ. Окрашиваніе необъяснимо ни интерференціей, ни диффракціей, и авторъ проводитъ аналогію между этимъ явленіемъ и явленіемъ избирательнаго прохожденія и отраженія электромагнитныхъ волнъ въ стеклянной пластинкѣ, покрытой рядомъ станіолевыхъ полосъ (резонаторы Гарбассо и Ашкинасса).

Въ случаѣ калія окрашиваніе красное, натрія—голубое. Спектроскопическое изслѣдованіе проходящаго свѣта устанавливаетъ фактъ поглощенія опредѣленной части спектра (желтой для краснаго, красной для синяго налетовъ). Окрашиваніе мѣняется при нагрѣваніи и охлажденіи стѣнки трубки, а иногда даже при простомъ прикосновеніи пальцемъ или дуновеніи. Ничтожное количество кислорода, впущенное въ трубку, уничтожаетъ окрашиваніе (окисленіе металла); притомъ въ спектрѣ полоса поглощенія исчезаетъ, проходя черезъ красную его часть.

Авторъ продолжаетъ изслѣдовать этотъ интересный случай свѣтопоглощенія, воздерживаясь пока отъ какого-либо окончательнаго заключенія.

Анг.

Намагниченіе желѣза въ магнитномъ полѣ съ большимъ числомъ перемѣнъ. *Варлей.* (W. Mansergh Varley. Phil. Mag. 3, 1902, 500).

Въ основу положенъ методъ Брауна. Изъ трехъ вполнѣ тожественныхъ

соленоидовъ два, L_2 и L_3, располагались по обѣимъ сторонамъ трубки Брауна (со стеклянным, вмѣсто слюдяного, экраномъ, покрытымъ $CaWO_4$), а третій L_1—на разстояніи отъ трубки. Желѣзо (въ видѣ пучковъ изолированныхъ другъ отъ друга проволокъ) помѣщалось первоначально въ соленоидъ L_1, и всѣ три соленоида послѣдовательно включались въ общую цѣпь такъ, что соленоиды L_2 и L_3 отклоняли пучекъ катодныхъ лучей въ одну и ту же сторону; отклоненіе лучей (по шкалѣ) измѣряло собой максимумъ намагничивающаго перемѣннаго тока. Затѣмъ коммутаторомъ мѣнялось направленіе тока въ одномъ изъ отклоняющихъ соленоидовъ, а испытуемое желѣзо перекладывалось въ этотъ послѣдній; въ такомъ случаѣ отклоненіе лучей обусловлено магнитной индукціей желѣза, дѣйствія же самихъ соленоидовъ взаимно уничтожаются. Источникомъ перемѣннаго тока большой частоты служили лейденскія банки, соединенныя своими обкладками съ концами вторичной обмотки спирали Румкорфа. Предварительной калибровкой опредѣлены отклоненія, соотвѣтствующія извѣстнымъ постояннымъ токамъ въ отклоняющихъ соленоидахъ. Число перемѣнъ вычислялось по формулѣ: $n = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ (колебалось между 10000 и 128000 въ секунду).

Оказывается, что при данной намагничивающей силѣ (отъ 41 до 82 ед. CGS) намагничиваніе желѣза уменьшается вмѣстѣ съ увеличеніемъ числа перемѣнъ, и притомъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше діаметръ отдѣльныхъ желѣзныхъ проволокъ.

Теорія не даетъ возможности вычислить точно проницаемость, но по приблизительному расчету автора $\mu = 110$ для случая 10000 колебаній въ секунду; это число согласуется съ результатами Клеменчича, полученными при подобныхъ же условіяхъ, хотя съ другой стороны оно гораздо меньше данныхъ Джона для болѣе частыхъ перемѣнъ. *Ан.*

Наблюдаемыя на солнцѣ явленія, какъ слѣдствіе аномальной дисперсіи газовъ. *Юлгусъ* (W. H. Julius. Physik. Zeitschrift. **2**, p. 348, **3**, p. 154, 1901.

Повторяя опытъ Беккереля относительно аномальной дисперсіи призматическаго натріеваго пламени, авторъ приходитъ къ слѣдующимъ заключеніямъ: 1) Когда бѣлый свѣтъ проходитъ черезъ пространство, неравномѣрно заполняется парами натрія, то лучи, близкіе къ линіямъ *D*, гораздо сильнѣе отклоняются отъ первоначальнаго направленія, чѣмъ остальные лучи. Такимъ образомъ, можетъ казаться, что слабосвѣтящее пламя (черезъ которое проходитъ пучекъ бѣлыхъ лучей) въ нѣкоторомъ направленіи испускаетъ яркіе лучи, по длинѣ волны чрезвычайно близко (гораздо ближе, чѣмъ по опытамъ Беккереля) подходящіе къ линіи *D*, и, тѣмъ не менѣе, исходящіе изъ другого источника свѣта. 2) Если изслѣдовать спектроскопомъ лучи, которые прошли черезъ пары натрія почти безъ отклоненія, то возможно, что линіи поглощенія будутъ сильно расширены, такъ какъ ближайшіе лучи, вслѣдствіе сильнаго отклоненія, не попадутъ на щель спектроскопа. Въ солнечной хромосферѣ какъ разъ находятся газы, которымъ можно приписать сильную аномальную дисперсію. Авторъ предполагаетъ, что эти газы сами по себѣ испускаютъ сильный свѣтъ, наблюдаемыя же въ спектрѣ хромосферы линіи происходятъ отъ лучей фотосферы (или «критической сферы» Шмидта), отклоненныхъ мѣстными сгущеніями или разрѣженіями газовъ. Такой путь могутъ совершить лучи, исходящіе изъ той

части фотосферы, которая находится по отношенію къ наблюдателю за краемъ видимаго диска, и первоначально направленные почти по касательной къ фотосферѣ. Ясно, что неотклоненные лучи въ спектроскопъ не попадутъ. (Phys. Zeitschrift. 2 р., 357). Газы, обладающіе болѣе слабой аномальной дисперсіей, отклонятъ лучи слабѣе, поэтому свѣтлыя линіи этихъ газовъ будутъ находиться только въ спектрѣ той части хромосферы, которая непосредственно прилегаетъ къ солнечному ядру. Такимъ образомъ, объясняется значительное число яркихъ линій въ спектрѣ т. наз. обращающаго слоя во время затменія. Для объясненія солнечныхъ пятенъ Юліусъ прибѣгаетъ къ теоріи строеніи солнца А. Шмидта. По этой теоріи плотность вещества (и способность лучеиспусканія) на солнцѣ уменьшается, начиная отъ центра, непрерывно, но многіе лучи, выходящіе изъ центральныхъ областей, много разъ испытываютъ полное внутреннее отраженіе, по спирали кружатся вокругъ солнца и попадаютъ, наконецъ, къ наблюдателю подъ нѣкоторымъ угломъ къ линіи, соединяющей глазъ съ центромъ солнца. Величина этого угла по Шмидту не можетъ быть больше нѣкоторой предѣльной величины, которая и соотвѣтствуетъ видимому радіусу солнечнаго диска или «критической сферѣ». Вокругъ центра солнечнаго пятна, по предположенію Юліуса, плотность паровъ увеличивается во всѣ стороны такимъ образомъ, что лучи, исходящіе изъ центральныхъ областей солнца, нормально отклоняются въ сторону (пятно предполагается на линіи, соединяющей глазъ наблюдателя съ центромъ и на краю критической сферы, такъ что само по себѣ пятно испускаетъ столь же слабый свѣтъ, какъ и хромосфера), напротивъ, лучи, исходящіе изъ далѣе отстоящихъ и потому менѣе свѣтлыхъ частей солнца, нормально же отклоняются по направленію къ наблюдателю. Такимъ образомъ, объясняются тѣнь и полутѣнь пятна. Аномально сильное отклоненіе по второму заключенію автора ведетъ къ часто наблюдаемому расширенію линій поглощенія въ спектрѣ пятна.

Подробно разбирая во второй статьѣ, какой видъ должны имѣть линіи спектра хромосферы сообразно съ его гипотезами, Юліусъ находитъ, что чаще всего линіи должны быть двойными и центръ тяжести интенсивности свѣта долженъ быть передвинутъ въ спектрѣ въ сторону выпуклости края луны во время затменія (призматическая камера). Конечно, въ отдѣльныхъ случаяхъ видъ линій можетъ измѣниться вслѣдствіе сильныхъ пертурбацій на солнцѣ, напр. можетъ отсутствовать одна изъ составляющихъ двойной линіи. Передвиженіе линій замѣчали многіе наблюдатели. Особенно же сильное подтвержденіе своихъ гипотезъ авторъ находитъ въ спектрограммахъ хромосферы, полученныхъ во время затменія 18 мая н. с. 1901 г. голландской экспедиціей (А. А.Ниландъ) на Суматрѣ. Всѣ линіи—на одной фотографіи 150—въ снимкахъ Ниланда во время затмѣнія оказались двойными. Разстояніе между составляющими каждой пары измѣняется въ одномъ и томъ же снимкѣ въ предѣлахъ 0,7—1,6 А. Е. Подобнымъ же образомъ авторъ объясняетъ еще нѣкоторыя особенности, замѣченныя разными наблюдателями въ строеніи линій спектровъ хромосферы. *Рж.*

Измѣренія паденія потенціала атмосфернаго электричества на Шпицбергенѣ и Юистѣ, *Эльстеръ.* (Elster. Terrestr. Magn. and Atmosph. Electr. Vol. VII, № 1, 1902).

Въ 1900 году Эльстеръ имѣлъ возможность произвести рядъ наблюденій надъ атмосфернымъ электричествомъ на Шпицбергенѣ. Изъ двухъ рядовъ наблю-

деній въ ясный тихій день онъ опредѣляетъ предѣльныя значенія паденія потенціала въ 60—120 $\frac{\text{вольтъ}}{\text{метръ}}$, т. е. величины того же порядка, какъ и въ среднихъ широтахъ. Всѣ остальныя наблюденія были произведены при невполнѣ благопріятныхъ условіяхъ погоды.

Параллельно съ наблюденіемъ надъ паденіемъ потенціала опредѣлялась и скорость потери заряда, которая оказалась въ 4—5 разъ больше, чѣмъ для среднихъ широтъ. Повидимому, малое, сравнительно, паденіе потенціала находится въ общей связи съ большой проводимостью воздуха.

Желая произвести подобнаго рода наблюденія на одномъ изъ острововъ, близкихъ къ материку Европы, Эльстеръ избралъ островъ Юистъ. Первыя же наблюденія дали здѣсь столь значительное паденіе потенціала, что Экснеровскій коллекторъ пришлось помѣщать на высотѣ 8—10 сантиметровъ надъ поверхностью земли. Дальнѣйшія наблюденія показали, что величины изо дня въ день и отъ часа къ часу сохраняютъ свою большую величину. Въ среднемъ паденіе потенціала получилось 400—600 $\frac{\text{вольтъ}}{\text{метръ}}$, т. е. величины того порядка, какія наблюдаются на континентѣ лишь въ самые холодные зимніе дни. Суточный ходъ имѣетъ характеръ зимняго на континентѣ. Эльстеръ попытался примѣнить для уясненія этого явленія взгляды Ленарда и Кельвина объ увеличеніи положительнаго заряда вслѣдствіе прибоя морскихъ волнъ. Это предложеніе оправдывалось какъ будто тѣмъ, что при вѣтрѣ съ моря потенціалъ возрасталъ, при вѣтрѣ съ суши—убывалъ. Однако, рядъ наблядeній на Юистѣ и на дюнахъ Хельголланда показалъ, что паденіе потенціала не измѣняется, несмотря на то, что коллекторъ помѣщается на разстояніи 100, 10 или $^1/_2$ метра отъ самыхъ волнъ. Возможно, конечно, что масса волнъ въ океанѣ и повышаетъ положительный потенціалъ, но на прибоѣ этого не замѣтно.

Наблюденія надъ разсѣяніемъ заряда показали, что на Юистѣ скорость потери положительнаго заряда въ 1, 3 раза меньше, чѣмъ отрицательнаго и, слѣдовательно, въ воздухѣ находится много положительныхъ свободныхъ іоновъ, что и явлиется причиной высокаго положительнаго потенціала. Интереснымъ является теперь найти источникъ положительныхъ іоновъ, обусловливающихъ это ненормальное паденіе потенціала. *В. В. Ш.*

Норвежская экспедиція на сѣверный магнитный полюсъ. ***Амундсенъ.*** (Amundsen. Terrestr. Magn. and Atmosph. Electr Vol VII, № 1, 1902.

Амундсенъ извѣщаетъ, что въ 1903 году отправляется на полуостровъ «Счастливая Беотія» (сѣверная оконечность Сѣверной Америки) снаряжаемая имъ экспедиція для подробнаго изслѣдованія сѣвернаго магнитнаго полюса. Сѣверный магнитный полюсъ былъ опредѣленъ лишь однажды въ 1831 году Джемсомъ Россомъ, но не былъ совершенно имъ изслѣдованъ. Представляетъ громадный научный интересъ изслѣдовать постоянство полюса, ходъ на немъ магнитныхъ элементовъ, вѣковыя измѣненія и электрическіе токи въ атмосферѣ. Экспедиція разсчитана на 4 года, такъ что за это время имѣетъ возможность собрать богатый матеріалъ для выясненія всѣхъ намѣченныхъ вопросовъ. Спеціальные приборы для экспедиціи строятся подъ наблюденіемъ профессоровъ Нермайра и Кри. *В. В. Ш.*

Попытка къ уясненію наблюденій надъ атмосфернымъ электричествомъ въ Индіи и Верхнемъ Египтѣ. *Махе.* (Mache. Naturwissenschaft. Rund. XVI, № 10, 1901).

Въ 1899 и 1900 годахъ Махе произвелъ рядъ наблюденій надъ атмосфернымъ электричествомъ помощью переноснаго электрометра Экснера въ Индійскомъ океанѣ, на Цейлонѣ, въ Индіи и Верхнемъ Египтѣ. Кромѣ того, помощью актинометра Эльстера и Гейтеля онъ наблюдалъ и интенсивность солнечнаго сіянія. Во всѣхъ наблюденіяхъ суточный ходъ солнечной радіаціи выражался вполнѣ ясно, при чемъ maximum подалъ на до-полуденные или на послѣ полуденные часы, полуденный же minimum обнаруживался не всегда.

Суточный ходъ атмосфернаго электричества получился во всѣхъ пунктахъ того же характера какъ наблюденный Экснеромъ въ Луксорѣ (Египетъ): maximum'ы около 7 ч. утра и 8 ч. вечера раздѣляются значительнымъ дневнымъ minimum'омъ, второй minimum падаетъ на ранніе утренніе часы. Такой видъ кривой суточнаго хода Махе объясняетъ вліяніемъ пыли и дыма, которые перемѣщаются въ зависимости отъ направленія вертикальныхъ атмосферныхъ токовъ, обусловливаемыхъ суточнымъ ходомъ барометра въ тропической зонѣ.

В. В. Ш.

Грозоотмѣтчикъ конструкціи I. Шрейбера. *Феній.* (Fényi. Colocsa 1901).

Воспринимающая часть грозоотмѣтчика—кохереръ, состоящій изъ двухъ стальныхъ иголокъ, крестообразно прижатыхъ другъ къ другу слабой пружинкой. Съ измѣненіемъ давленія измѣняется и чувствительность кохерера и при этомъ весьма правильно, такъ что есть возможность приборъ регулировать. Кохереръ включенъ въ цѣпь одного элемента Мейдингера, замкнутаго короткимъ замыканіемъ, такъ чтобы въ релэ отвѣтвлялась лишь весьма малая часть тока $\left(\frac{1}{1400}\right.$ ампера$\left.\right)$. Релэ представляетъ собою обыкновенный гальванометръ съ плоской весьма длинной обмоткой (420 омовъ сопротивленія), въ срединѣ которой установлена на остріѣ магнитная стрѣлка. Эта стрѣлка при отклоненіи касается стерженька и такимъ образомъ замыкаетъ вторичный токъ. На общей доскѣ находится электрическій звонокъ, включаемый релэ, который производитъ сотрясеніе кохерера и не позволяетъ застрять стрѣлкѣ релэ.

Весьма оригинально устроена пишущая часть прибора. На минутную ось обыкновенныхъ часовъ насаживается дискъ съ бумагой, а на продолженіе этой оси наматывается нить, подвигающая салазки съ электромагнитомъ, снабженнымъ Ришаровскимъ перомъ. Такимъ образомъ получается спиралевидная запись съ мѣтками въ моменты разрядовъ при длинѣ записи до 10 метровъ на 24 часа.

Конструкція прибора, какъ видно, весьма проста, но при всемъ томъ онъ, по отзывамъ автора, отмѣчаетъ грозы на разстояніи до 110 километровъ.

Въ концѣ статьи даны результаты записи прибора за 1901 годъ и на основаніи ихъ—суточный ходъ грозъ съ minimum'омъ между 4—5 часамъ ночи и maximum'омъ между 2—3 часами дня. *В. В. Ш.*

Роль водяныхъ паровъ въ проводимости газовъ. *Льюисъ* (P. Lewis. Phil. Mag. **3**, 1902, 512).

На основаніи работъ Делямбра, Видеманна, Варбурга, а также своихъ, авторъ категорически высказывается противъ того мнѣнія Троубриджа (Phil. Mag. 1901), что чистые газы, особенно водородъ, представляютъ изъ себя совершенные изоляторы, и что для проводимости ихъ необходимо присутствіе

слѣдовъ водяныхъ паровъ или кислорода. Такъ, между прочимъ, авторъ сушилъ трубку съ разрѣженнымъ водородомъ въ продолженіе двухъ недѣль, помѣстивъ въ ней металлическій натрій и временами подвергая нагрѣванію; тѣмъ не менѣе чрезъ такую трубку разрядъ проходилъ, и даже при первыхъ искрахъ нельзя было, хотя бы по спектру, открыть малѣйшихъ слѣдовъ водяныхъ паровъ или водорода.

Въ этомъ случаѣ было бы больше основанія объяснять проводимость газа присутствіемъ другихъ постороннихъ веществъ въ трубкѣ, отъ слѣдовъ которыхъ, какъ извѣстно, весьма трудно избавиться. *Анг.*

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

О радіактивности нѣкоторыхъ солей, возбужденной катодными лучами. *Макъ-Леннанъ.* [Mc. Lennan. Phil. Mag. 3 1902 p. 195].

Опыты Кюри а также Рутерфорда показали, что всякое вещество, помѣщаемое вблизи радіактивнаго тѣла, само становилось радіактивнымъ, сохраняя эту способность въ теченіе нѣкотораго времени. Но это далеко не единственный способъ для возбужденія радіактивности въ веществахъ. Въ самомъ дѣлѣ, Гофманъ и Штраусъ наблюдали возстановленіе радіактивности подъ вліяніемъ катодныхъ лучей у потерявшаго эту способность радіактивнаго сѣрнокислаго свинца. Далѣе Вилларъ обнаружилъ слабую радіактивность у висмутовой пластинки, служившей антикатодомъ въ разрядной трубкѣ. Настоящая работа посвящена изслѣдованію радіактивности, возбуждаемой въ нѣкоторыхъ по природѣ своей не радіактивныхъ соляхъ, подвергаемыхъ дѣйствію катодныхъ лучей при нѣкоторомъ послѣдующемъ нагрѣваніи. Такъ какъ радіактивность этихъ солей сказывалась главнымъ образомъ на разряженіи ими положительно наэлектризованныхъ тѣлъ (на отрицательные заряды онѣ не дѣйствовали, а также не сообщали зарядовъ не наэлектризованнымъ тѣламъ), то приложенный методъ изслѣдованія былъ электрометрическій.

Въ первой серіи опытовъ изслѣдуемыя соли подвергались дѣйствію катодныхъ лучей въ теченіе получаса въ трубкѣ, снабженной однимъ анодомъ и нѣсколькими катодами, послѣ чего нѣкоторыя соли обнаруживали радіактивность. Но этотъ методъ могъ быть замѣненъ болѣе простымъ, а именно освѣщеніемъ солей при атмосферномъ давленіи искрами отъ катушки Румкорфа или электрической машины. Было замѣчено, что тощія и длинныя искры оказывались менѣе эффективными, чѣмъ короткія и толстыя, для полученія которыхъ въ цѣпь катушки вводилась Лейденская банка. Вещество электродовъ, между которыми проскакивали искры, не имѣло никакого значенія. Радіактивность солей происходила въ даннномъ случаѣ не отъ ультрафіолетовыхъ лучей разряда, въ чемъ можно было убѣдитьсья, помѣщая между солью и искромѣромъ тонкую пластинку кварца, весьма прозрачную для ультрафіолетовыхъ лучей. До тѣхъ поръ пока между изслѣдуемымъ веществомъ и искрой находилось какое-нибудь тѣло, кромѣ окружающей атмосферы, радіактивность не обнаруживалась. Причина возбужденія послѣдней заключается повидимому въ особомъ излученіи, сопровождавшемъ искру, подмѣченномъ еще Видеманомъ и названномъ имъ Entladungsstrahlen.

Послѣ возбужденія солей, какъ котодными лучами, такъ и электрической искрой, онѣ насыпались въ видѣ тонкаго слоя на дно особаго электрометра съ золотымъ листочкомъ, который затѣмъ герметически закрывался и изъ него выкачивался воздухъ до упругости 15 mm для избѣжанія конвекціонныхъ явленій при нагрѣваніи. Листокъ электрометра заряжался то +, то — соединеніемъ съ однимъ изъ полюсовъ батареи изъ маленькихъ аккумуляторовъ и затѣмъ соль подвергалась нагрѣванію при помощи Бунзеновой горѣлки, подводимой подъ нижнюю часть электрометра. Въ этомъ случаѣ при изслѣдованіи многихъ сѣрнистыхъ и сѣрнокислыхъ солей, въ естественномъ состояніи не радіактивныхъ, наблюдалась потеря положительнаго заряда, между тѣмъ какъ на отрицательный зарядъ ни одна изъ нихъ не дѣйствовала, о чемъ уже было упомянуто выше. При температурѣ лабораторіи (18°С) ни малѣйшаго дѣйствія солей не замѣчалось; оно начиналось не ниже извѣстной температуры (около 100°), причемъ послѣ весьма кратковременнаго нагрѣванія (3—5 м.) радіактивность солей исчезла совершенно.

Радіактивными при вышеизложенныхъ условіяхъ оказались соли: $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, K_2SO_4, CaS, SrS, BaS, $BeSO_4$ (послѣдній въ слабой степени). Полное отсутствіе радіактивности обнаружилось у $MnSO_4$, ZSO_4, и $PbSO_4$, CaO, $CaCl_2$, $BaCl_2$. Радіактивность исчезала совершенно у вышеприведенныхъ солей и безъ нагрѣванія спустя большій или меньшій промежутокъ времени послѣ возбужденія (отъ 1—3 сутокъ). Измѣненіе упругости воздуха внутри электрометра не оказывало вліянія на радіацію, помѣщеніе же проволочной сѣтки надъ слоемъ радіактивной соли, а также магнитное поле уменьшало потерю заряда листка. Примѣръ интенсивности дѣйствія виденъ изъ того, что тонкій слой $CaSO_4$, насыпанный на дно электрометра на поверхности 20 кв. с., разряжалъ отъ 2—3 электростатическихъ единицъ положительнаго электричества. Радіактивность солей не совпадала съ ихъ термолюминесценціей. Изъ всѣхъ изслѣдованныхъ солей только у трехъ: $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, было замѣчено и то и другое явленіе, причемъ термолюминесценція начиналась при температурахъ гораздо высшихъ, чѣмъ радіактивность, когда послѣдняя уже исчезала. Весьма сильно термолюминесцирующія вещества, какъ напр. нѣкоторые такъ наз. твердые растворы, въ большинствѣ случаевъ не обнаруживали слѣда радіактивности, за исключеніемъ $CaSO_4 + 2pcMnSO_4$. Кромѣ того различіе между этими двумя явленіями замѣтно еще и изъ того, что способность солей термолюминесцировать оставалась у нихъ гораздо долѣе, чѣмъ радіактивность, а именно въ теченіе нѣсколькихъ недѣль и даже мѣсяцевъ, послѣ дѣйствія на нихъ катодныхъ лучей.

По характеру своему радіацію солей нельзя было приписать дѣйствію исходящихъ изъ нихъ ультрафіолетовыхъ лучей, такъ какъ она не снимала разряда съ отрицательно наэлектризованнаго цинковаго шарика, помѣщаемаго въ нѣкоторыхъ опытахъ въ электрометръ на весьма близкомъ (4 см.) разстояніи отъ соли. Возможно, что дѣйствіе солей заключается въ исходящемъ изъ нихъ потокѣ отрицательно наэлектризованныхъ частицъ, потокѣ, направляемомъ электростатическимъ полемъ къ положительно наэлектризованному золотому листочку и такимъ образомъ нейтрализовавшемъ его. Однако если этотъ взглядъ правиленъ, то нужно предположить у этихъ отрицательно наэлектризованныхъ частицъ весьма малую скорость: иначе первоначально ненаэлектризованный золотой листокъ получилъ бы слабый отрицательный зарядъ, чего на самомъ дѣлѣ не наблюдалось. *Е. Л.*

Нѣкоторые опыты, касающіеся связи между эфиромъ, веществомъ и электричествомъ. *Джильбертъ* (Gilbert Phil. Mag. 1902. **№ 3**).

Авторъ предпринялъ свои опыты по мысли покойнаго профессора Роуланда, который умеръ, не успѣвши увидѣть ихъ результатовъ. Первый рядъ опытовъ касался возможной связи между эфиромъ и веществомъ въ явленіи намагниченнаго тѣла. Возможность такой связи видна изъ открытія Фарадеемъ вращенія плоскости поляризаціи; Максуэлль при помощи особаго рода жироскопа пытался найти слѣды вращенія въ электромагнитѣ при его возбужденіи. Наконецъ, по современнымъ воззрѣніямъ, магнитное поле представляетъ вращательное или вихревое движеніе эфира и естественно предположить, что, если кусокъ желѣза намагниченъ, то и его молекулы принимаютъ участіе въ этомъ движеніи. Является вопросъ, не встрѣчаетъ ли это движеніе какого-либо вязкаго сопротивленія въ веществѣ? Фактъ существованія постоянныхъ магнитовъ неопредѣленно долгое время указываетъ на то, что это сопротивленіе должно быть весьма мало; тѣмъ не менѣе, нѣтъ доказательствъ въ его полномъ отсутствіи. Однако, въ случаѣ существованія такого сопротивленія, оно служило бы источникомъ разсѣянія энергіи и, слѣдовательно, на поддержаніе электромагнита въ возбужденномъ состояніи электрическому току требовалось бы затрачивать дополнительную работу кромѣ той, которая тратится имъ на преодолѣваніе сопротивленія въ его обмоткѣ. Авторъ рѣшилъ разобрать этотъ вопросъ эсприментально и опредѣлить, не является ли разницы въ сопротивленіи, представляемомъ катушкой, въ случаѣ, когда она возбуждаетъ магнитное поле и когда нѣтъ. Съ этой цѣлью имъ была взята катушка съ двойной обмоткой и желѣзнымъ сердечникомъ, устроеннымъ такъ, что токъ можно было посылать по обѣимъ обмоткамъ въ одномъ направленіи или въ разныхъ и тѣмъ вызывать магнитное поле или нѣтъ. Число оборотовъ въ каждой обмоткѣ было ровно 2500; сила тока, питавшаго ихъ, $= {}^1/_{10}$ ампера. Сопротивленіе изоляціи 11 мегомовъ. Такихъ катушекъ было взято двѣ, причемъ четыре обмотки этихъ двухъ катушекъ были соединены между собою такъ, что образовали собою схему мостика Уитстона. Были приняты мѣры къ тому, чтобы предохранить катушки отъ нагрѣванія съ внѣшней стороны. Чтобы опредѣлить вліяніе возбужденнаго магнитнаго поля на сопротивленіе, въ одной изъ катушекъ относительное направленіе тока въ ея обмоткахъ могло быть измѣняемо; а чтобы компенсировать ожидаемое измѣненіе сопротивленія, пораллельно одной изъ обмотокъ другой катушки вводился шунтъ. Наблюденія дали отрицательный результатъ: они показали не увеличеніе, а уменшеніе сопротивленія при возбужденномъ магнитномъ полѣ на $\frac{1}{1200000}$ часть. Авторъ объясняетъ этотъ результатъ несовершенной изоляціей катушекъ.

Обратный вопросъ объ увлеченіи эфира веществомъ, затронутый въ опытахъ Физо, а также Майкельсона и Морлея, по отношенію къ свѣту, приводитъ насъ въ области электромагнетизма къ предположенію о намагниченіи тѣлъ при ихъ вращеніи, а также о возникновеніи подъ вліяніемъ движенія электродвигательныхъ силъ. Этотъ вопросъ весьма важенъ съ точки зрѣнія объясненія до сихъ поръ еще загадочнаго явленія земнаго магнитизма. По мысли проф. Роуланда, авторъ поставилъ опытъ, въ которомъ заставлялъ вращаться цилиндръ, съ обмоткой, наложенной по его боковой поверхности, надѣясь обнаружить токъ въ этой обмоткѣ при вращеніи цилиндра. Радіусъ цилиндра былъ равенъ 73 сант., скорость вращенія доходила до 150 об. въ 1 сек., число оборотовъ проволоки $= 175$

Чувствительность гальванометра была такова, что можно было опредѣлить электродвигательную силу, равную $3{,}2 \times 10^{-6}$ вольтъ. Какъ конечный результатъ, авторъ приходитъ къ заключенію, что, принимая во вниманіе всѣ необходимыя поправки, онъ не могъ обнаружить опредѣленной величины электродвигательной силы въ этомъ приборѣ. *Б. Р.*

Наблюденія надъ разсѣяніемъ электричества. *Везендонкъ.* (Wesendonk. Naturwissenschaft. Rund. 1902 № 24).

Везендонкъ произвелъ регулярныя наблюденія надъ разсѣяніемъ электричества въ воздухѣ помощью прибора Эльстера и Гейтеля въ Берлинѣ съ октября 1901 по апрѣль 1902 года. Наблюденія производились у открытаго окна въ комнатѣ, обращенной на NNE, послѣ тщательнаго ея провѣтриванія. Методъ наблюденія былъ вполнѣ тотъ же, которымъ пользовались Эльстеръ и Гейтель. Изолировка прибора оказалась на столько тщательной, что поправку на потерю заряда черезъ изоляторъ можно было игнорировать. Такъ какъ скорость потери заряда была вообще незначительна, то пришлось отсчеты дѣлать лишь черезъ полчаса, чтобы паденіе потенціала опредѣлялось болѣе точно. Это было тѣмъ болѣе допустимо, что за этотъ промежутокъ времени колебаній въ скорости спаденія листочковъ электрометра не замѣчалось. Везендонкъ ограничился наблюденіями надъ потерей лишь отрицательнаго заряда, такъ какъ замѣтной разницы въ скорости потери заряда того или другого знака не замѣчалось.

Почти во всѣ дни обнаруживалось значительно меньшее разсѣяніе въ дополуденные часы и болѣе значительное въ послѣполуденные, что Везендонкъ ставитъ въ зависимость отъ увеличенія прозрачности воздуха въ Берлинѣ въ послѣполуденные часы. Вліяніе другихъ метеорологическихъ факторовъ на скорость потери заряда замѣтить ясно не удалось. Болѣе значительная скорость потери заряда наблюдалась вообще въ дни съ перемѣнной погодой при западныхъ или южныхъ вѣтрахъ и при высокой температурѣ. Однако и въ ясные солнечные дни часто наблюдалась значительная скорость разсѣянія. Малая скорость наблюдалась также и въ ясные и въ пасмурные дни.

На основаніи этого Везендонкъ приходитъ къ заключенію, что солнечное сіяніе не имѣетъ значительнаго вліянія на скорость потери заряда, непрозрачность же водуха имѣетъ значительное вліяніе.

Нѣкоторую связь удалось обнаружить между скоростью разсѣянія и ходомъ барометра: при антициклональной погодѣ вообще скорость разсѣянія больше, чѣмъ при циклональной. Вліянія скорости и направленія вѣтра, а также и влажности ясно не обнаружилось, что Везендонкъ объясняетъ тѣмъ, что вліяніе одного фактора можетъ заслоняться другимъ и въ результатѣ ясной зависимости констатировать не удается. *В. В. Ш.*

Гальванометрическое измѣреніе уравненія электричества между зарядомъ іоновъ въ атмосферѣ и зарядомъ поверхности земли. *Эбертъ.* (Ebert. Physik. Zeitschr. 3 Jahrgang № 15).

При совремeнномъ состояніи вопроса объ іонизаціи и связаннаго съ нимъ вопроса о сущности атмосфернаго электричества, является возможность опредѣлить количественно, во сколько времени возобновляется собственный зарядъ земли. Употребляя достаточно большую металлическую поверхность для изслѣдованія нейтрализирующаго дѣйствія потока іоновъ, можно надѣяться изучить это явленіе гальванометрическимъ путемъ.

Эбертъ бралъ листъ жести величиною въ 2 кв. метра; помѣщалъ его горизонтально на изолированныхъ подставкахъ или подвѣсахъ сначала на высотѣ 1 метра надъ поверхностью земли, потомъ на высотѣ 4 метровъ; соединялъ листъ съ двойнымъ ключемъ, которымъ можно было: 1) отводить листь къ землѣ, 2) изолировать и 3) включать въ цѣпь весьма чувствительный гальванометръ Эдельмана, который наблюдался какъ баллистическій.

Наблюденіе состояло въ томъ, что 1) листъ отводился къ землѣ и принималъ такимъ образомъ положительный или отрицательный зарядъ по отношенію къ заряду воздуха, 2) на опредѣленное время оставлялся изолированнымъ и тогда часть заряда нейтрализовалась іонами атмосферы и 3) соединялся черезъ гальванометръ съ землею и тогда наблюдался токъ по отбрасыванію магнита гальванометра. Такимъ образомъ опредѣлялось и время, необходимое для полнаго уравненія заряда. Это уравненіе въ случаѣ ни чѣмъ не покрытаго металлическаго листа было весьма продолжительно, а слѣдовательно и токъ очень слабъ. Явленія Гальвакса при этомъ не обнаруживалось.

Далѣе Эбертъ покрывалъ листъ слоемъ растительности, что приближало условія наблюденія къ болѣе естественнымъ, и скорость уравненія заряда получилась значительно большая. При этомъ въ ясную погоду количество поглощеннаго электричества было больше, чѣмъ въ пасмурную, влажную.

По вычисленію на основаніи гальванометрическихъ наблюденій средняя плотность тока въ ясный осенній день получилась $1,7 \times 10^{-6}$ ампера на кв. километръ, т. е. 300.000 электростатическихъ единицъ въ минуту на кв. километръ. Эта величина того же порядка, какъ и найденныя Линссомъ и Рутерфордомъ и Алленомъ. То же обстоятельство, что его величина нѣсколько превосходитъ величины, найденныя упомянутыми лицами, Эбертъ объясняетъ тѣмъ, что въ его опытахъ могло сказаться вліяніе фена съ свойственнымъ ему большимъ разсѣяніемъ электричества. Въ теченіе лѣта 1902 года Эбертъ имѣлъ въ виду повторить эти опыты въ болѣе широкомъ объемѣ въ связи съ наблюденіемъ надъ іонизаціей и паденіемъ потенціала въ пунктѣ наблюденій.

В. В. Ш.

Объ однонитномъ магнитометрѣ. *Шульце.* (P. Schulze Drud. Ann. **8** H. 3, № 7).

Въ настоящее время для опредѣленія варіацій горизонтальной составляющей земного магнитизма начинаютъ употреблять вмѣсто бифилярнаго подвѣса— унифилярный (приборы Эшенхагена съ кварцевой нитью) и тѣмъ значительно увеличиваютъ чувствительность приборовъ. Шульце и Рихарцъ изслѣдовали эти приборы и убѣдились, что въ отклоненіяхъ магнита отъ положенія равновѣсія замѣчается асимметрія въ томъ отношеніи, что при одной и той же силѣ магнитъ уклоняется больше въ ту сторону, въ которую дѣйствуетъ крученіе.

Эта несимметричность до сихъ поръ не принималась во вниманіе при обработкѣ магнитныхъ наблюденій и дальнѣйшія разсужденія Шульце имѣютъ цѣлью показать теоретически, что при значительной чувствительности прибора этой асимметріей никоимъ образомъ игнорировать невозможно.

Шульце разсматриваетъ положеніе равновѣсія магнита при крученіи, выражающееся уравненіемъ

$$MH\sin\gamma = D(\omega - \gamma),$$

гдѣ D сила крученія, ω — уголъ крученія нити, γ — уголъ отклоненія магнита. Далѣе онъ выводитъ уравненіе состоянія равновѣсія, когда присоединяется дѣй-

ствіе второго магнита сначала въ одномъ, потомъ въ другомъ главномъ положеніи. Полученныя такимъ образомъ выраженія для угловъ отклоненія магнита въ томъ и другомъ случаѣ опредѣляютъ величину асимметріи. Эти выраженія зависятъ болѣе всего отъ величины $\omega - \gamma$, которая зависитъ отъ степени чувствительности прибора. Слѣдовательно, чѣмъ чувствительнѣе приборъ, тѣмъ больше асиметрія отклоненій.

Числовой примѣръ даетъ слѣдующія величины: при $\gamma=90°$, $H=0{,}18804$, $\omega-\gamma=10\pi$, $dH=\pm0{,}00040$: $\beta_+ =0{,}00737$, $\beta_- =0{,}00597$. Или при разстояніи шкалы отъ магнита въ 1,500 мм. $e_+ = 22{,}1$ мм., $e_- = 17{,}9$ мм. Разница прямо искажающая показанія.

Вычислять по показаніямъ шкалы варіацій горизонтальной силы, принимая во вниманіе асимметричность, является крайне затруднительнымъ. Шульце указываетъ одинъ способъ, но и онъ основанъ на предположеніи, что γ не мѣняется со временемъ, что на практикѣ никогда не выполняется. Можно болѣе точно опредѣлить значеніе дѣленій шкалы при различныхъ отклоненіяхъ по наблюденію качаній. *В. В. Ш.*

Сравненіе приборовъ для абсолютныхъ магнитныхъ наблюденій въ различныхъ обсерваторіяхъ. *Ванъ Рійкеворзель.* (Van Rijckevorsel. Roy. Meteorolog. Institute of the Netherlands. 1902).

Въ настоящемъ выпускѣ Рійкеворзель приводитъ результаты сравненія магнитныхъ приборовъ, служащихъ для абсолютныхъ магнитныхъ наблюденій въ Де-Бильтѣ, Кью и Потсдамѣ, что составляетъ продолженіе уже ранѣе начатой имъ обширной работы по сравненію основныхъ магнитныхъ приборовъ во всѣхъ государствахъ.

Для сравненія, какъ и ранѣе, онъ производилъ рядъ одновременныхъ наблюденій по своимъ приборамъ и приборамъ обсерваторіи. Сравненіе въ среднемъ дало слѣдующіе результаты:

Склоненіе: Де-Бильтъ — $0',27 \pm 0',060$, Кью — $0',76 \pm 0',067$, Потсдамъ — $0',09 \pm 0',054$.

Величины здѣсь и вездѣ далѣе приведены относительно прибора Рійкеворзеля и знакъ опредѣляетъ поправку его прибора при приведеніи его къ прибору обсерваторіи. По сравненію съ прежними наблюденіями и между собой получается:

Потсдамъ — Кью 1897 — $0',11$, 1898 + $0',51$, 1899 — $0',55$, 1901 + + $0',67$, Потсдамъ — Де-Бильтъ 1901 + $0',18$.

Значительныя варіаціи въ величинахъ Потсдамъ — Кью Рійкеворзель объясняетъ измѣненіями въ приборахъ и измѣненіемъ азимута въ Потсдамѣ.

Горизонтальная составляющая:

Де-Бильтъ + $0{,}000289 \pm 0{,}0000111$; Кью + $0{,}000166 \pm 0{,}0000096$, Потсдамъ + $0{,}000085 \pm 0{,}0000116$.

По сравненію съ прежними и между собой:

Потсдамъ — Кью 1897 — 0,000238, 1898 — 0,000136, 1899 — 0,000101, 1901 — 0,000081, Потсдамъ — Де-Бильтъ 1901 — 0,000204.

Наклоненіе: Де-Бильтъ инклинаторъ — $0',05$, Кью + $0',50$, Потсдамъ + $6',33$, индукторъ — $0',50$.

По сравненію съ прежнимъ и между собой:

Потсдамъ — Кью 1897 + $1',35$, 1898 + $2',22$, 1899 + $3',57$, 1901 + + $5',83$, Потсдамъ — Де-Бильтъ 1901 + $6',38$.

Для Потсдамскаго индуктора для 1901 года Потсдамъ — Кью — $1',00$, Потсдамъ — Де-Бильтъ — $0',45$.

Приборы Рійкеворзеля были при всѣхъ сравненіяхъ одни и тѣ же и лишь въ инклинаторѣ былъ замѣненъ кругъ другимъ болѣе точнымъ, стрѣлки же остались прежнія. *В. В. Ш.*

Пульсаціи земного магнетизма[1]). *Ванъ Беммеленъ* (Van Bemmelen. Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indie. Deel 62. 1902).

Авторъ еще въ 1899 году сдѣлалъ докладъ Королевской Академіи Наукъ въ Амстердамѣ о пульсаціяхъ земного магнитизма по записямъ магнитныхъ приборовъ обсерваторіи въ Батавіи. Тѣ же колебанія были замѣчены Биркелэндомъ во время Норвежской экспедиціи для изученія сѣверныхъ сіяній.

Въ настоящей статьѣ авторъ даетъ сводку довольно обширнаго матеріала по данному вопросу. Онъ изслѣдовалъ записи магнитографа Батавской обсерваторіи и опредѣлилъ продолжительность періодовъ колебаній въ суточномъ и годовомъ ходѣ. Ему пришлось принимать во вниманіе лишь періодъ отъ 9 ч. вечера до 6 ч. утра, такъ какъ въ остальное время запись искажается вліяніемъ электрическаго трамвая. Та и другая періодичность рельефно выразились и maximum пришелся въ суточномъ ходѣ на $0^ч\ 50^м$ a. m., въ годовомъ—на 29 декабря. Такого же рода періодичность получилась на записяхъ болѣе чувствительныхъ приборовъ при скоромъ ходѣ. Сравненіе записей приборовъ различныхъ обсерваторій дало слѣдующіе результаты. По записямъ въ Батавіи и и Карангъ-Саго (въ Индіи) разность времени моментовъ наибольшаго отклоненія въ среднемъ равна—0,31 минуты, при возможной ошибкѣ при опредѣленіи моментовъ до 0,2 минуты; разность величины амплитуды соотвѣтственныхъ колебаній по записямъ обѣихъ обсерваторій въ среднемъ — 0,05 γ. Суточный ходъ продолжительности пульсацій въ Чи-Ка-Веи (Китай) вполнѣ подобенъ ходу въ Батавіи; средняя разность моментовъ наступленія пульсацій — 0,37 минуты. Суточный ходъ въ Кью оказался почти прямо противоположенъ ходу въ Батавіи. Годовой и суточный ходъ въ Потсдамѣ разработанъ Арендтомъ и получился близко одинаковъ съ ходомъ въ Батавіи.

По записямъ весьма чувствительныхъ бифиляра и Ллойдовыхъ вѣсовъ при скоромъ ходѣ Ванъ-Беммелену удалось вычислить векторы отклоняющей силы и оказалось, что векторъ остается близко въ одномъ и томъ же азимутѣ (N20° W $\pm$ 3°).

Для объясненія одновременности пульсацій можно сдѣлать два предположенія: 1) причина колебаній быстро проносится по поверхности земли, 2) эта причина дѣйствуетъ одновременно на всей землѣ, но мѣстныя вліянія искажаютъ эту одновременность. Первая гипотеза прямо объясняетъ спокойствіе вертикальной составляющей, при второй же—надо допустить, что пульсаціи вызываются ритмическими измѣненіями въ токѣ, идущемъ широкой струей надъ мѣстомъ наблюденія. Изысканія надъ возмущеніями уже ранѣе привели автора къ мысли о системѣ циркулирующихъ электрическихъ токовъ, параллельныхъ изохосмамъ земли. Пульсація этихъ токовъ и обусловливаетъ, по его мнѣнію, колебанія магнитовъ, при чемъ, вѣроятно, эта пульсація на тропическомъ востокѣ значительно рѣже, чѣмъ, напр., въ Европѣ и Сѣверной Америкѣ. Авторъ надѣется, что срочныя магнитныя наблюденія обсерваторіи всего земного шара во время южно-полярныхъ экспедицій 1902—1903 года прольютъ болѣе яркій свѣтъ на эти вопросы. *В. В. Ш.*

---

[1]) Пульсаціями называются весьма мелкія колебанія магнитовъ, дающія на записи волнистую кривую весьма правильной формы.

Грозоотмѣтчикъ. Seventh annual Report. The Meteorolog. Observatory of St. Ignatius College. 1901—1902.

Въ поименованной брошюрѣ неизвѣстный авторъ указываетъ на вредъ, причиняемый грозами, на затруднительность предсказанія ихъ по синоптическимъ картамъ и на желательность обладанія такимъ приборомъ, который бы предувѣдомлялъ о приближеніи грозы. Ознакомившись съ опытами Маркони и примѣненіемъ кохерера для констатированія грозъ Дюкрете, Боджіо-Лера, Шрейбера, Ланцета и Томасины, обсерваторія изготовила собственный грозоотмѣтчикъ, сначала пробный, а потомъ и постоянный.

Идея прибора ничѣмъ не отличается отъ всѣхъ остальныхъ приборовъ этого типа. Релэ примѣнено обычнаго телеграфнаго типа, регистраторъ—электромагнитный. Кохереръ въ пробномъ приборѣ былъ обычный съ металлическими опилками, въ постоянномъ же графитный, какъ болѣе постоянный и чувствительный, состоящій изъ двухъ или нѣсколькихъ стерженьковъ сибирскаго графита, слабо прижатыхъ другъ къ другу.

Пробный приборъ работалъ въ 1901 году, постоянный въ маѣ 1902 г. Сравненіе записей этихъ приборовъ съ непосредственными наблюденіями показало, что грозоотмѣтчикъ всегда упреждаетъ грозу и часто разница достигаетъ величины нѣсколькихъ часовъ.

Въ заключеніе указывается на то, что примѣненіе этого прибора для практики можетъ способствовать уменьшенію вреда, причиняемаго грозами и торпедо, для теоріи же онъ можетъ оказаться весьма полезнымъ при изученіи грозъ, а, можетъ быть и другихъ явленій электрическаго характера въ атмосферѣ.

Сравненіе способовъ опредѣленія величины $\frac{\varepsilon}{\mu}$ для катодныхъ лучей. *Зейтцъ*. (Drude. Ann. 8, 233. 1902).

Различныя опредѣленія величины $\frac{\varepsilon}{\mu}$, гдѣ ε — зарядъ, а μ — масса частицы катодныхъ лучей, дали числа, сильно разнящіяся одно отъ другого. Наиболѣе точными являются опыты Симона, произведенные по способу Кауфмана,—наблюденіе отклоненія лучей въ магнитномъ полѣ и опредѣленіе потенціала на катодѣ. При вычисленіи по этому способу величина потенціала на катодѣ V, если всѣ другія части трубки отведены къ землѣ, принимается равной $\frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$, гдѣ v скорость движенія частицъ. Однако, можетъ явиться сомнѣніе, правильно ли это предположеніе въ данномъ случаѣ. Что бы рѣшить этотъ вопросъ, Зейтцъ и предпринялъ свою работу. Пользуясь во все время работы одной и той же трубкою, онъ съ одной стороны измѣрялъ потенціалъ катода при отведеніи другихъ частей трубки къ землѣ, а съ другой стороны — величину $\frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$. Эту послѣднюю онъ опредѣлялъ двумя способами: 1) По способу Д. Томсона,—измѣряя энергіи лучей, падающихъ на какое-нибудь поглощающее тѣло (болометръ) и ихъ заряда. 2) По способу Ленара и Вина, — измѣряя отклоненіе лучей въ электростатическомъ полѣ. Въ своей работѣ авторъ придерживался возможно болѣе точныхъ формулъ. Измѣренія по способу Д. Томсона показали, что величины V и $\frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$ приближаются одна къ другой по мѣрѣ возрастанія потенціала катода V.

При малыхъ же потенціалахъ, соотвѣтствующихъ малымъ упругостямъ газа, разница между ними значительна,—доходитъ до 19,9%. Авторъ объясняетъ это тѣмъ, что при отраженіи катодныхъ лучей, обладающихъ малою скоростью (при малыхъ разрѣженіяхъ) часть ихъ живой силы теряется и обращается въ нагрѣваніе отражающей поверхности. Такимъ образомъ наблюдаемое нагрѣваніе больше чѣмъ живая сила поглощенныхъ частицъ, имѣвшихъ измѣренный зарядъ ε, а отсюда и полученная величина $\frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$ больше истинной. Поэтому авторъ считаетъ возможнымъ примѣненіе этого способа только для напряженій катода большихъ 8500 вольтъ. Измѣренія по способу Ленара Вина дали въ среднемъ разницу между $\frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$ и $V - + 0{,}9\%$, что заставляетъ автора признать предположеніе равенства этихъ величинъ правильнымъ. Придя къ такому результату авторъ повторилъ опытъ Симона и получилъ $\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}87 \times 10^{-7}$, тогда какъ Симонъ получилъ $1{,}865 \times 10^{-7}$. Согласіе поразительное. *А. А.*

Изслѣдованія надъ электрическими разрядами въ разрѣженныхъ газахъ. *В. Винъ.* (Drud. Ann. 8, 244. 1902).

Настоящая работа посвящена изученію анодныхъ лучей (Canalstrahlen). Подвергая трубки все болѣе и болѣе сильному разрѣженію, авторъ нашелъ, что при большихъ разрѣженіяхъ анодныхъ лучей не получается, однако при этихъ же разрѣженіяхъ существуютъ катодные лучи. Однако, если соединенный съ источникомъ электричества электродъ, находился при бѣломъ каленіи, то переносъ положительнаго электричества не прекращался и при самыхъ продолжительныхъ разрѣженіяхъ. Магнитное и электрическое поле ослабляютъ переносъ электричества. Электричество, отдѣляющееся отъ электрода, соединеннаго съ источникомъ электричества, можетъ, проходить черезъ противоположный соединенный съ землей аллюминіевый электродъ. Если воздухъ, находившійся за этимъ вторымъ электродомъ, былъ подъ атмосфернымъ давленіемъ, то онъ дѣлался проводящимъ; если же воздухъ былъ разрѣженъ, то можно было на помѣщенномъ за вторымъ электродомъ третьемъ электродѣ наблюдать зарядъ, одноименный съ зарядомъ источника электричества. Флуоресценція, вызываемая анодными лучами, двойная—флуоресценція стекла и флуоресценція прилежащаго къ стеклу слоя газа. Эта послѣдняя флуоресценція, по изслѣдованію автора, мѣняетъ свою окраску при измѣненіи газа внутри трубки. Именно, въ водородѣ она зеленаго цвѣта, въ воздухѣ коричневожелтаго, въ кислородѣ — коричневаго и въ парахъ ртути— коричневокраснаго. Измѣненіе окраски наступаетъ при самыхъ малыхъ примѣсяхъ другихъ газовъ, которыя не могутъ быть обнаружены спектральнымъ изслѣдованіемъ. Авторъ уже раньше наблюдалъ, что въ магнитномъ полѣ пятно флуоресценціи не смѣщается цѣликомъ, какъ это бываетъ въ катодныхъ лучахъ, но растягивается въ полоску. Такимъ образомъ отношеніе $\frac{e}{m}$ (заряда частицы къ ея массѣ) для различныхъ частицъ входящихъ въ составъ анодныхъ лучей различно. Авторъ предположилъ далѣе, что это отношеніе $\frac{e}{m}$ не остается постояннымъ во все время пути частицы, но мѣняется черезъ соединеніе на пути съ встрѣчными отрицательными іонами, что должно

повлечь за собой уменьшеніе отношенія $\frac{e}{m}$; кромѣ того подъ дѣйствіемъ электрическаго поля пятно флуоресценціи должно вытянуться въ полоску. Наблюденія подтвердили это заключеніе, — при дѣйствіи электростатическаго поля, пятно растянулось въ полоску. Какъ въ магнитномъ, такъ и въ электрическомъ полѣ наиболѣе отклоняются лучи вызывающіе флуоресценцію стекла, наименѣе—лучи вызывающіе флуоресценцію газа. Располагая оба поля взаимно перпендикулярно одно къ другому и къ направленію лучей, авторъ получилъ на экранѣ, параллельномъ къ направленію силовыхъ линій, полосу флуоресценціи въ видѣ той или другой линіи. Въ трубкѣ съ водородомъ эта линія была прямой, что указываетъ на постоянство скорости частицы на всемъ ея пути; въ трубкѣ же съ воздухомъ линія получилась кривая съ вогнутостью по направленію электростатическаго отклоненія, что объясняется тѣмъ, что мѣняется не только величина $\frac{e}{m}$ (какъ въ водородѣ), но и скорость частицы. Опредѣленія величины $\frac{e}{m}$ для наиболѣе отклоняемыхъ лучей въ водородѣ дали числа близкія къ числамъ, получаемымъ изъ электролитическихъ опредѣленій. Такъ какъ наиболѣе отклоняемые лучи это тѣ, для которыхъ величина $\frac{e}{m}$ остается постоянной на всемъ пути частицы, то авторъ рѣшается высказать предположеніе, не есть ли частицы анодныхъ лучей іоны газа. Для трубки, наполненной воздухомъ, величина $\frac{e}{m}$ получилась близкой къ величинѣ, найденной для водорода, что заставляетъ автора предполагать, что въ трубкѣ оставались слѣды водорода. Полагая, что если не всѣ, то по крайней мѣрѣ часть анодныхъ лучей образуется изъ газа, находящагося въ трубкѣ, авторъ подсчитываетъ для своей трубки, во сколько времени долженъ бы быть израсходованъ весь газъ. Въ результатѣ получилось 10 часовъ. Однако явленіе можетъ продолжаться гораздо дольше. Это заставляетъ автора предположить, что анодные лучи обращаются въ нейтральный газъ.

А. А.

Законы электролиза паровъ солей щелочныхъ металловъ. *Уилсона.* (H. A. Wilson. Phil. Mag. 4. 1902, 207).

По Аррениусу прохожденіе электричества черезъ пламя, содержащее пары солей, тѣсно связано съ ихъ диссоціаціей, подобной диссоціаціи водныхъ соляныхъ растворовъ. Опыты автора подтверждаютъ это.

При данной электровозбудительной силѣ токъ быстро возрастаетъ съ температурой, стремясь къ нѣкоторому максимуму около 1300° Ц. Дальнѣйшее повышеніе температуры не сопровождается замѣтнымъ измѣненіемъ силы тока. Сила этого максимальнаго тока, называемаго авторомъ «токомъ насыщенія», для данной соли обратно пропорціональна ея электрохимическому эквиваленту и прямо пропорціональна концентраціи обращаемаго въ пары раствора. Для раствора 1 граммъ на литръ произведеніе изъ электрохимическаго эквивалента на величину силы «тока насыщенія» составляетъ для всѣхъ изслѣдованныхъ авторомъ солей въ среднемъ $2,67 . 10^{-2}$.

Къ максимальному току приложимы электролитическіе законы Фарадея, именно: сила «тока насыщенія» пропорціональна количеству соли между электродами и обратно пропорціональна ея химическому эквиваленту. Самые же

коффиціенты пропорціональности въ формулахъ, выражающихъ законъ электролиза въ водныхъ растворахъ солей и въ послѣднемъ случаѣ, тожественны. Слѣд., то количество электричества, которое переносится солью въ состояніи паровъ, равно количеству электричества, переносимому тою же массою соли въ видѣ раствора.

Что касается до механизма переноса электричества парами солей, то онъ можетъ быть представляемъ двояко: или такъ, что молекула диссоціируется на іоны $K-\alpha$ и $Cl+\alpha$ (для случая KCl; здѣсь α обозначаетъ корпускулу). Приэтомъ іоны движутся къ элекродамъ, отдаютъ свои заряды и въ результатѣ получаются K и Cl. По другому-же представленію частица соляного пара теряетъ корпускулу, образуя двя іона $KCl-\alpha$ и α, при чемъ разложенія частицы на два составляющихъ атома не происходитъ.

Бо́льшая скорость отрицательныхъ іоновъ въ парахъ солей сравнительно со скоростью положительныхъ говоритъ въ пользу послѣдняго воззрѣнія; хотя всё предыдущее и заставляетъ полагать, что іоны паровъ подобны іонамъ, существующимъ въ водныхъ растворахъ. *Анг.*

Вліяетъ-ли движеніе земли на вращеніе плоскости поляризаціи? *Релей* (Rayleigh. Phil. Mag. 4. 1902, 215).

Лоренцъ полагаетъ, что величина вращенія плоскости поляризаціи свѣта должна зависѣть отъ положенія оси вращающагося кристалла относительно оси вращенія земли по орбитѣ вокругъ солнца. Наибольшія разности (до $\frac{1}{10000}$ измѣряемаго угла) въ углахъ вращенія соотвѣтствуютъ двумъ направленіямъ свѣтоваго луча: параллельно и противоположно движенію земли. По теоріи Лармора подобнаго вліянія не должно быть. Маскаръ опытомъ показалъ, что если и есть измѣненіе въ углѣ вращенія, то оно не превышаетъ $\frac{1}{20000}$ всего измѣряемаго угла.

Въ виду огромнаго теоретическаго интереса, представляемаго вышеприведеннымъ вопросомъ, авторъ поставилъ рядъ весьма тщательныхъ опытовъ при условіяхъ, рѣдко кому доступныхъ. Именно, онъ располагалъ поляриметромъ, состоявшимъ изъ пяти право-вращающихъ цѣнныхъ кварцевъ, длиною въ 50 мм. каждый съ общимъ вращеніемъ для натровыхъ линій въ 5500°. Источникомъ свѣта служила плюкеровская трубка съ геліемъ (желтая линія).

Въ концѣ іюня около полудня поляриметръ ставился по нѣскольку разъ въ положеніе OW и WO, и измѣрялся соотвѣтственный уголъ вращенія. Результаты автора отрицательны. Средняя разность (0°05 при общемъ вращеніи около 500°) за 3 дня показала, что если движеніе земли и оказываетъ вліяніе на вращеніе плоскости поляризаціи, то обусловливаемыя этимъ измѣнія въ углѣ вращенія менѣе $\frac{1}{100000}$ всего угла. *Анг.*

ОГЛАВЛЕНІЕ
ФИЗИЧЕСКОЙ ЧАСТИ
6-го ВЫПУСКА.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ. СТРАН.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Теплота выдѣляемая и поглощаемая при соприкосновенiи жидкости съ порошкообразными твердыми тѣлами. *Парксъ.* (G. J. Parks. Phil. Mag. 4. 1902, 240).

Явленiе выдѣленiя тепла при соприкосновенiи порошка твердаго тѣла съ не растворящей и не дѣйствующей на него жидкостью впервые обнаружено Пулье. Послѣдующiя работы породили самыя разнорѣчивыя объясненiя. Одни видѣли причину явленiя въ измѣненiи давленiя на поверхности соприкосновенiя порошка съ жидкостью, другiе — въ химическихъ и физико-химическихъ дѣйствiяхъ. Мартини полагалъ, что аналогично растворенiю твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ здѣсь на поверхности зеренъ порошка происходитъ отвердѣванiе жидкости съ выдѣленiемъ скрытой теплоты.

Въ настоящей статьѣ авторъ имѣетъ цѣлью найти соотношенiе между выдѣленной теплотой и величиной поверхности соприкосновенiя, опредѣлить измѣненiя въ количествѣ выдѣляемой теплоты при разныхъ температурахъ и къ результатамъ приложить законъ термодинамики.

Порошками служили: осажденный кремнеземъ, песокъ, а также волокна стеклянной ваты. Для устраненiя слѣдовъ воды порошокъ прокаливался до темно-краснаго каленiя и до опыта хранился въ капсуляхъ съ безвоздушнымъ пространствомъ. При производствѣ опыта капсуля съ порошкомъ вводилась въ калориметръ, и въ теченiе 24 часовъ выжидалось полное уравниванiе температуръ составныхъ частей; затѣмъ помощью особой мѣшалки капсуля разбивалась и содержимое смѣшивалось съ водой калориметра. Нагрѣванiе измѣрялось термометромъ съ точностью до 0°,002Ц.

Поверхность соприкосновенiя вычислялась въ предположенiи, что зерна порошка имѣютъ форму сферическую. Среднiй дiаметръ зеренъ измѣрялся подъ микроскопомъ.

Авторъ приходитъ къ слѣдующему закону:

При соприкосновенiи воды съ порошками кремнезема, песка или стекла выдѣляемая теплота пропорцiональна поверхности соприкосновенiя и около 7°Ц. численно равна въ среднемъ 0,00105 калорiй на 1 кв. сантиметръ.

Предполая, что явленiе Пульe обратимо, и прилагая къ нему законы термодинамики, авторъ находитъ соотношенiе:

$$\frac{dc}{ds} + \frac{dh}{d\tau} = \frac{d}{\tau},\ h = -\frac{\tau}{J}\frac{dp}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{de}{ds} = \frac{\tau}{J}\cdot\frac{d^2P}{dt^2}$$

гдѣ c—теплоемкость жидкости, s—поверхность порошка, соприкасающагося съ 1 граммомъ жидкости, h — количество теплоты, выдѣляемой однимъ кв. сантиметромъ при условіи равенства температуръ жидкости и порошка, τ—абсолютная температура, J—механическій эквивалентъ тѣла, P—поверхностное давленіе для жидкости и твердаго тѣла.

Опредѣленіе количества теплоты, выдѣляемой при различныхъ температурахъ, даетъ для $\frac{dh}{dt}$ значеніе 35.10^{-7}, а для $\frac{h}{\tau}$ 37.10^{-7}.

Были произведены также опыты и со ртутью. Волокна стекляной ваты клались на поверхность ртути и покрывались кускомъ картона; по уравниваніи температуръ картонъ, а также и лежащія подъ нимъ волокна быстро вдавливались въ ртуть. Хотя результаты далеко нельзя считать точными, однако при погруженіи волоконъ въ ртуть всегда наблюдалось охлажденіе, при выниманіи ихъ—повышеніе температуры. *Анг.*

Потеря положительнаго заряда накаленными металлами. *Струтта.* (R. J. Strutt. Phil. Mag. 4. 1902, 98).

Металлы при красномъ каленіи теряютъ положительный зарядъ, а при бѣломъ, кромѣ того, и отрицательный. Потеря положительнаго заряда происходитъ однако и при болѣе низкихъ температурахъ, какъ то показываютъ опыты автора; она становится замѣтной уже около 270°Ц. Въ отношеніи скорости потери заряда слѣдуетъ различать два случая:

1) Существуетъ химическое дѣйствіе между наэлектризованной поверхностью и окружающимъ газомъ.

2) Подобнаго дѣйствія нѣтъ.

Если взять за критерій ту температуру для даннаго образца, при которой имѣетъ мѣсто опредѣленная (10 дѣл. электрометра) скорость потери, то подъ первый изъ выше упомянутыхъ случаевъ подойдутъ:

Мѣдь въ воздухѣ	при 287°
Окисленная мѣдь въ водородѣ	„ 310°

Подъ второй случай:

Серебро въ воздухѣ	при 250°
Серебро въ водородѣ	„ 228°
Окисленная мѣдь въ водородѣ	„ 266°

Слѣд. химическое дѣйствіе замедляетъ потерю металломъ положительнаго заряда.

Съ повышеніемъ температуры скорости потери заряда быстро возрастаютъ. *Анг.*

Нѣкоторыя слѣдствія, вытекающія изъ факта испусканія накаленными металлами отрицательно заряженныхъ корпускулъ *Дж. Дж. Томсонъ.* (J. J. Thomson. Phil. Mag. 4. 1902, 253).

Эльстеръ и Гейтель показали, что накаленная металлическая проволока испускаетъ въ пустотѣ отрицательное электричество. Авторъ интерпретируетъ этотъ фактъ съ точки зрѣнія своихъ корпускулъ.

Согласно электромагнитной теоріи свѣта отрицательно заряженныя корпускулы должны приводиться въ движеніе волнами свѣта, слѣдствіемъ чего является поглощеніе свѣтовой энергіи или образованіе разсѣяннаго свѣта.

Солнечная фотосфера при ея высокой температурѣ, вѣроятно, испускаетъ въ пространство значительное количество корпускулъ, разсѣевающихъ свѣтъ отъ солнца. По мѣрѣ удаленія отъ солнца напряженность разсѣяннаго свѣта быстро уменьшается, такъ какъ и сила солнечнаго свѣта и число корпускулъ въ единицѣ объема уменьшаются обратно пропорціонально квадрату разстоянія. Но ни одна часть пространства въ солнечной системѣ ни абсолютно темна, ни совершенно прозрачна. Возможно, что солнечная корона частью обусловлена этимъ разсѣяннымъ свѣтомъ. Между корпускулами и волной свѣта существуетъ отталкиваніе: такъ, напр., при приближеніи къ солнцу кометы, повышеніе ея температуры можетъ вызвать потокъ корпускулъ, направленныхъ отъ солнца (хвостъ кометы).

Процессъ электрической радіаціи авторъ разсматриваетъ такъ: внутри металла корпускулы находятся въ постоянномъ движеніи. Тѣ изъ нихъ, которыя обладаютъ большою скоростью, могутъ приблизиться къ поверхности, и выйдя за предѣлы сферы притяженія существующаго между ними и молекулами металла,—оставить накаленный металлъ. Поверхность металла въ этомъ случаѣ аналогична поверхности испаряющейся жидкости. Свѣченіе накаленнаго металла есть результатъ столкновенія молекулъ вещества съ корпускулами.

Анг.

О распредѣленіи тока на поверхности катода въ трубкахъ съ разрѣженнымъ газомъ. *А. Венельтъ* (Drud Ann. 7, 237, 1902).

Раздѣляя катодъ на части, изолированныя одна отъ другой, и отводя ихъ черезъ гальванометръ въ землю, авторъ наблюдалъ силу тока. Оказалось, что токъ шелъ только черезъ тѣ части катода, противъ которыхъ замѣчалось свѣченіе газа; если всѣ части были равномѣрно покрыты свѣченіемъ, то сила тока была пропорціональна ихъ поверхности. Точно также при дальнѣйшихъ разрѣженіяхъ, когда появляются катодные лучи и лучи Гольдштейна (Canalstrahlen), токъ идетъ только черезъ ту часть катода, на которой находится исходная точка лучей. Если взять катодъ изъ кружка и концетрическаго съ нимъ кольца и, включая искромѣръ или присоединяя конденсаторъ, возбудить электрическія колебанія, то, по словамъ автора, черезъ среднюю часть катода токъ идетъ въ прежнемъ направленіи, а черезъ окружающее кольцо въ противоположномъ, при этомъ алгебраическая сумма силъ того и другого тока равна силѣ главнаго тока, получаемаго черезъ металлическое соединеніе разрозненныхъ частей.

Авторъ замѣтилъ, что при алюминіевомъ катодѣ электрическія колебанія могутъ возникнуть и безъ внѣшнихъ условій (искромѣръ, конденсаторъ), если поверхность алюминія не проскоблена острымъ ножомъ. Помѣщая въ катодное пространство постороннее тѣло, авторъ наблюдалъ тѣнь въ слоѣ лучей Гольдштейна и прекращеніе тока черезъ соотвѣтствующую этой тѣни часть электрода. При замѣнѣ плоскаго катода сильно вогнутымъ, авторъ при малыхъ разрѣженіяхъ замѣчалъ увеличеніе силы тока, соотвѣтственно съ увеличеніемъ поверхности. При большихъ же разрѣженіяхъ сила уменьшалась и достигала той величины, которая соотвѣтсвуетъ плоскому катоду. Какъ показалъ Варбургъ, разность потенціаловъ между катодомъ и зондомъ, введеннымъ въ ближайшую къ катоду часть отдѣленнаго отъ него свѣченія различна для различныхъ металловъ.

Въ водородѣ наибольшее катодное паденіе потенціала онъ наблюдалъ при

платиновомъ катодѣ, наименьшее при алюминіевомъ. Венельтъ взялъ катодъ, состоящій изъ двухъ полукруговъ—алюминіеваго и платиноваго и, наблюдая съ одной стороны катодное паденіе для каждой половины и проходящую черезъ нее силу тока, нашелъ, что при малыхъ разрѣженіяхъ токъ идетъ только черезъ ту половину, при которой меньшее паденіе, при бóльшихъ разрѣженіяхъ токъ начинаетъ проходить и черезъ половину съ большимъ катоднымъ паденіемъ потенціала. При большихъ же разрѣженіяхъ токъ проходитъ черезъ обѣ половины въ одинаковой степени. *А. А.*

Удѣльная теплота переохлажденной воды. *Барнесъ и Кукъ* (H. T. Barnes and H. Lester Cooke. Phys. Review. XV. 65—72. 1902).

Методомъ, хотя и не особенно точнымъ, но вполнѣ выясняющимъ качественную сторону явленія, авторы указываютъ на непрерывность измѣненія удѣльной теплоты воды при переходѣ температуры чрезъ 0° Ц. Именно, отъ —5° до +40° Ц. уд. теплота воды уменьшается, выше же 40°—увеличивается.

Прониканіе свѣта въ менѣе плотную среду при полномъ внутреннемъ отраженіи. *Холлъ* (E. Hall. Phys. Review. XV. 73—106. 1902).

Авторъ подробно изслѣдовалъ явленіе, открытое еще Ньютономъ и состоящее въ томъ, что полное внутреннее отраженіе происходитъ не на геометрической границѣ двухъ средъ, т. е. колебанія свѣтовыхъ лучей проникаютъ на нѣкоторую глубину въ среду оптически менѣе плотную. Такъ, напр. достаточно тонкій слой воздуха между сжатыми стеклянными пластинками частью пропускаетъ падающій пучекъ свѣта, каковъ бы ни былъ уголъ паденія послѣдняго на границу: стекло—воздухъ.

Были приготовлены двѣ прямоугольныя призмы, одна изъ флинтгласа, другая изъ кронгласа, съ сферически выпуклыми гипотенузными сторонами (радіусъ кривизны около 8 метровъ). Одна изъ такихъ призмъ прикладывалась гипотенузной стороной къ гипотенузной же плоской сторонѣ обыкновенной прямоугольной призмы (флинтъ или кронгласъ). Такая совокупность призмъ въ проходящемъ пучкѣ свѣта при углѣ паденія на слой между стеклами большемъ критическаго, даетъ эллиптическое пятно съ центромъ въ точкѣ соприкасанія выпуклой гипотенузной стороны съ плоской. Величина наибольшаго діаметра пятна зависитъ отъ угла паденія свѣта, напряженія падающаго свѣта, длины волны, а также отъ толщины слоя между стеклами. Послѣдняя легко измѣрялась по діаметрамъ интерференціонныхъ колецъ, появляющихся всякій разъ, когда уголъ паденія (на границу стекло—воздухъ) менѣе критическаго. Призмы помѣщались въ особые тиски и ставились на столикъ спектрометра, позволявшаго измѣрять углы паденія и размѣры эллиптическаго пятна.

Кривыя, опредѣляющія зависимость между угломъ паденія свѣта на слой и той толщиной слоя, на которую свѣтъ проникаетъ (размѣръ эллиптическаго пятна) для разныхъ веществъ (вода, воздухъ, бензолъ, терпентинъ и т. д.) имѣютъ общій характеръ, стремясь пересѣчься между собой въ точкѣ 90° и 0 мм.

Результаты опытныхъ измѣреній въ монохроматическомъ свѣтѣ, а также и теоретическія разсмотрѣнія автора подтверждаютъ выводы Квинке и могутъ быть сведены къ слѣдующему:

1) Интерференціонныя полосы въ слоѣ исчезаютъ, коль скоро уголъ паденія превышаетъ критическій.

2) Максимумъ прониканія свѣта во вторую среду (наиб. діам. эллипт. пят-

на) имѣетъ мѣсто при углѣ критическомъ; оно уменьшается съ увеличенiемъ угла паденiя.

3) Чѣмъ больше абсолютный показатель преломленiя третьей среды, тѣмъ меньше та глубина, на которую проникаетъ свѣтъ во вторую среду при полномъ внутреннемъ отраженiи.

4) Лучи свѣта съ бо̀льшей длиной волны проникаютъ глубже лучей съ короткими волнами.

5) Если первая и третья среды различны, то проникание свѣта во вторую среду больше въ томъ случаѣ, когда направленiе луча свѣта таково, что онъ идетъ отъ среды оптически болѣе плотной къ средѣ менѣе плотной. (Противоположно теорiи Фойта).

6) Лучъ, поляризованный перпендикулярно къ плоскости паденiя, проникаетъ глубже, нежели лучъ, поляризованный параллельно плоскости паденiя.

7) Если падающiй лучъ поляризованъ въ азимутѣ 45°, то разность фазъ между слагающимъ перпендикулярно къ пл. паденiя и слагающимъ параллельно ей, какъ въ проходящемъ, такъ и въ отраженномъ лучахъ, достигаетъ максимума, опредѣляемаго равенствомъ:

$$Sin^2\varphi = \frac{2n_1^2}{1+n_1^2},$$

гдѣ n_1—есть показатель преломленiя при переходѣ отъ первой среды ко второй.

8) Глубина, на которую проникаетъ лучъ свѣта, увеличивается вмѣстѣ съ увеличенiемъ напряженiя источника свѣта.

Случай двухъ средъ можно разсматривать, какъ случай трехъ, когда 3-я среда имѣетъ абсолютный показатель преломленiя одинаковый со второй. По предыдущему (см. 3) проникание свѣта должно достичь при этомъ максимума. Авторъ непосредственно измѣрилъ ту глубину, на которую проникаетъ свѣтъ въ случаѣ двухъ средъ. Для этого одна изъ сторонъ стеклянной призмы покрывалась достаточно толстымъ слоемъ прозрачной броможелатинной эмульсiи. Экспозицiя въ нѣсколько секундъ въ темной комнатѣ дала на желатинѣ противъ того мѣста, гдѣ происходило полное внутреннее отраженiе луча,—темное пятно; толщина пятна была около 0,005 мм.

Соотношенiе между температурами различныхъ паровъ, имѣющихъ одинаковыя упругости. *Эвереттъ.* (I. D. Everett. Phil. Mag. **4**. 335—338. 1902).

Авторъ даетъ аналитическое толкованiе закону Рамзая и Юнга относительно насыщенныхъ паровъ. Согласно этому закону, если t_1 и t_2 означаютъ абсолютныя температуры пара при давленiяхъ p_1 и p_2, t'_1 и t'_2 — соотвѣтствующiя температуры другого пара, то:

$$\frac{t_2}{t_2'} - \frac{t_1}{t_1'} = c(t_2 - t_1).$$

Съ математической точки зрѣнiя это равенство несимметрично относительно t и t'. Оно можетъ быть сдѣлано симметричнымъ, если написать его въ формѣ:

$\frac{t}{t'} - ct = k$, или, раздѣляя на ct и обозначая

$$x = -\frac{k}{c} \text{ и } y = \frac{1}{c_1}:$$

$$\frac{x}{t} + \frac{y}{t'} = 1.$$

Это есть уравненіе прямой, проходящей чрезъ точку $x = -\frac{k}{c}$ и $y = \frac{1}{c}$.

Слѣд. законъ Рамзая и Юнга равносиленъ слѣдующему положенію: *Если длины OX и OY, проведенныя подъ нѣкоторымъ угломъ относительно другъ друга, представляютъ абсолютныя температуры двухъ паровъ, имѣющихъ одинаковое давленіе, то линія XY, будучи продолжена, пройдетъ чрезъ нѣкоторую точку P, лежащую на значительномъ* (ибо c мало) *разстояніи отъ начала O.*

Измѣненія длины ферромагнитныхъ проволокъ, намагничиваемыхъ при постоянномъ натяженіи. *Хонда и Шимизю.* (K. Honda and S. Shimizu. Phil. Mag. **4**. 338—346. 1902).

Изслѣдованія Бидуэлла надъ измѣненіемъ длины намагничиваемыхъ и растягиваемыхъ проволокъ не охватываютъ собой тѣхъ малыхъ натяженій (менѣе 3 килогр. на 1 кв. мм.), при которыхъ наблюдаются иногда наиболѣе характерныя измѣненія длины.

Въ настоящей работѣ натяженія колебались въ широкихъ предѣлахъ: отъ 27 килогр. до 0,1 килогр. на 1 кв. мм. Методъ тотъ же, что и у Нагаока. Намагничивающая катушка имѣла длину въ 30 см.; токъ въ 1 амперъ давалъ поле въ 37,97 *C. G. S.* Измѣненіе длины измѣрялось съ точностью до $2{,}72 \cdot 10^{-7}$ см.

Кривыя, представляющія зависимость между напряженіемъ поля и измѣненіемъ длины проволоки при данномъ натяженіи показываютъ слѣдующее:

Въ случаѣ хорошо отожженнаго мягкаго желѣза при натяженіи меньшемъ 4 килогр. на кв. мм. слабое магнитное поле вызываетъ удлиненіе проволоки, сильное—укорачиваніе, возрастающее съ напряженіемъ поля. Для натяженій, превышающихъ 4 кил. на 1 кв. мм., какъ сильное, такъ и слабое поле вызываютъ только укорачиваніе.

Характерный ходъ измѣненія длины вольфрамовой стали при намагничиваніи, впервые замѣченный Нагаока, постепенно исчезаетъ съ увеличеніемъ натяженія и при нагрузкѣ въ 25,63 килогр. на 1 кв. мм. кривая для вольфрамовой стали подобна кривой мягкаго желѣза.

Кривыя для никкеля вполнѣ подтверждаютъ результаты Бидуэлла.

Въ распоряженіи автора находился также экземпляръ проволоки изъ отожженной никкелевой стали ($45^{0}/_{0}$ никкеля), представлявшей аномалію въ отношеніи измѣненія длины и объема; по мѣрѣ увеличенія напряженія поля при данномъ натяженіи длина проволоки асимптотически приближается къ нѣкоторому предѣлу. Съ натяженіемъ удлиненіе при намагничиваніи вообще уменьшается. При нагрузкѣ въ 26,9 килогр. на 1 кв. мм. магнитное поле вызываетъ уже укорачиваніе. Въ другомъ экземплярѣ никкелевой стали ($35^{0}/_{0}$ Ni) при нагрузкѣ въ 4,76 килогр. на 1 кв. мм. наблюдалось укорачиваніе въ слабомъ магнитномъ полѣ, смѣняющееся удлиненіемъ въ болѣе сильномъ магнитномъ полѣ. *Анг.*

Плотность и коэффиціантъ кубическаго расширенія льда. *Винсентъ.* (J. H. Vincent. Phys. Review. **XV**. 1902, 129).

Плотность льда и коэффиціентъ его кубическаго расширенія еще недостаточно изслѣдованы. Помимо несогласій между опредѣленіями плотности отдѣльными лицами (Плюкеръ и Гейсслеръ, Бунзенъ, и т. д.) у одного и того же наблюдателя (Никольсъ) величина плотности для различныхъ образцовъ льда

колеблется въ предѣлахъ $^{1}/_{10}$ $^{0}/_{0}$. Прямыхъ-же опредѣленій коэффиціента кубическаго расширенія не производилось съ 1852 г. (Плюкеръ и Гейсслеръ).

Авторъ воспользовался методомъ взвѣшиванія льда въ ртути. Воронкообразный желѣзный сосудъ съ ртутью имѣлъ въ днѣ отверстіе діаметромъ въ 0,4 мм.; чрезъ послѣднее проходила тонкая проволока, къ нижнему концу которой привѣшивался грузъ, верхній же конецъ прикрѣплялся къ особому зонтикообразному желѣзному же поплавку. Потеря вѣса этого поплавка въ ртути опредѣлялась натяженіемъ вышеупомянутой проволоки. Для опредѣленія же потери вѣса льда въ ртути подъ зонтикъ поплавка вводилось нѣкоторое количество прокипяченной чистой воды.

Весь приборъ окружался льдомъ (для темп. 0°) или охладительной смѣсью (для низшихъ тепературъ). Температура измѣрялась ртутнымъ термометромъ.

Авторъ приходитъ къ заключенію, что одна и таже порція воды можетъ при замерзаніи обращаться въ ледъ различныхъ плотностей, такъ что опредѣленія съ ледянымъ калорометромъ Бунзена ограничены точностью до $\frac{1}{1000}$.

Плотность льда при 0°Ц. составляетъ въ среднемъ 0,9160, что весьма близко къ опредѣленіямъ Никольса; найденное для нея значенія Бунзеномъ вѣроятно слишкомъ велико.

Коэффиціентъ кубическаго расширенія льда въ предѣлахъ между 0° и — 10° Ц. равенъ 0,000152, т. е. на $4^{0}/_{0}$ меньше того значенія, которое найдено для него предшествующими опредѣленіями (Плюкеръ и Гейсслеръ).

Анг.

Электрическій резонансъ металлическихъ частицъ. *Вудъ.* (R. W. Wood. Phil. Mag. **4**. 1902, 425).

При дальнѣйшемъ изученіи явленія [1]) автору удалось получить на стеклѣ цвѣтныя отложенія частицъ золота и серебра. Попытки съ платиной безуспѣшны. Въ отраженномъ свѣтѣ, смотря по условіямъ опыта, для золота получается окрашиваніе зеленое (крупныя частицы), синее, фіолетовое (мелкія частицы) и пурпуровое, для серебра—зеленое и зеленовато-синее. Нѣкоторыя частицы настолько малы, что ихъ не различить въ микроскопъ.

Въ подтвержденіе своего взгляда на явленіе, какъ на электрическій резонансъ, авторъ ссылается на недавнія работы Ашкинасса и Шефера; они нашли, что длина электромагнитныхъ волнъ, которой отвѣчаетъ данный резонаторъ, увеличивается при погруженіи резонатора въ жидкость съ большой діэлектрической постоянной. Опыты же автора показываютъ аналогичное и для металлическихъ отложеній: полоса поглощенія въ спектрѣ проходящаго свѣта перемѣщается къ красной части, разъ частицы погружены въ среду съ большой діэлектической постоянной. *Анг.*

Длина искры между пластинками при малыхъ разстояніяхъ. *Ирхартъ.* (R. F. Earhart. Phys. Review. XV, 1902, 163).

Въ дополненіе къ роду измѣреній съ постоянной разностью потенціаловъ, сдѣланныхъ два года тому назадъ (Phil. Mag. Jan. 1901), авторъ приводитъ измѣренія при перемѣнной электродвижущей силѣ. Для этой цѣли служилъ трансформаторъ въ 2000 вольтъ, питаемый станціоннымъ токомъ съ 60 перемѣнами въ секунду и замкнутый черезъ цѣпь лампочекъ. Пользуясь паденіемъ потенціала въ лампочкахъ, можно было имѣть электродвиж. силу

---

[1]) См. отд. II, стр. 43.

отъ 10 до 2000 вольтъ чрезъ скачки въ 10 вольтъ. Одинъ изъ разрядныхъ электродовъ состоялъ изъ неподвижнаго (велосипеднаго) шарика въ 2,52 см. діам., другой — изъ подвижной плоской пластинки, передвиженіе которой измѣрялось интерферометромъ. Моментъ соприкосновенія шарика съ плоскостью опредѣлялся при помощи электрическаго тока съ точностью до $^1/_4\lambda$ (для натроваго свѣта).

Кривыя, связывающія разность потенціаловъ съ длиной искры, подобны полученнымъ раньше кривымъ для статическихъ разрядовъ: законъ измѣненія длины искры съ разностью потенціаловъ претерпѣваетъ рѣзкое измѣненіе при разстояніяхъ въ 3λ между пластинками. При этомъ въ случаѣ никкелированнаго шарика наблюдалось, что первая искра требуетъ меньшаго напряженія, нежели слѣдующія. Объясняется это измѣненіемъ поверхности шарика: микроскопъ показываетъ, что искра пробиваетъ слой никкеля вплоть до желѣза, образуя кратеръ, закругленные и оплавленные края котораго покрываются окисью желѣза.

Для стальныхъ полированныхъ поверхностей при разстояніяхъ до 100 λ разность потенціаловъ, необходимая для образованія первой и слѣдующихъ искръ, одинакова; при бо̀льшихъ разстояніяхъ первая искра требуетъ меньшаго напряженія, нежели слѣдующія. При разстояніи въ 15 λ искра спаиваетъ между собой поверхности электродовъ.

Введеніе емкости (0,2—1,36 микрофарадъ) параллельно съ искрой, не мѣняя существенно закона, связывающаго разности потенціаловъ съ длиной искры, нѣсколько сглаживаетъ вогнутость кривыхъ.

Вліяніе пыли и водяныхъ паровъ, по наблюденіямъ автора, весьма ничтожно. *Анг.*

Диффракція свѣта при переходѣ отъ оптически болѣе плотной среды къ менѣе плотной. *Эдсеръ и Сеньоръ.* (E. Edser и E. Senior. Phil. Mag. 4, 347).

Теоретическое разсмотрѣніе полнаго внутренняго отраженія съ точки зрѣнія принципа Гюйгенса навело одного изъ авторовъ на мысль о вѣроятности существованія при этомъ явленій диффракціи въ средѣ менѣе плотной. Дѣйствительно, для двухъ точекъ A и E, произвольно взятыхъ на границѣ средъ (въ пл. паденія), можно всегда найти такой рядъ точекъ P_1, P_2 и т. д. въ средѣ менѣе плотной, что разности хода лучей AP_1 и EP_1, AP_2 и EP_2 и т. д. составляютъ цѣлое число полуволнъ. Если бы возможно было устранить дѣйствіе всѣхъ точекъ поверхности за исключеніемъ точекъ A и E, то въ точкахъ P_1, P_2, P_3 и т. д. наблюдалось бы явленіе диффракціи. Для случая, когда точки P находятся на безконечномъ разстояніи, рядъ точекъ A, B, C и т. д. (въ плоск. паденія) на разграничивающей поверхности, равноотстоящихъ другъ отъ друга на разстояніяхъ δ, при паденіи на нихъ свѣтового луча будутъ служить центрами новыхъ свѣтовыхъ колебаній, причемъ разности хода лучей AP, BP и т. д. составятъ цѣлыя числа волнъ, если $\delta(\mu Sini - Sin\theta) = n\lambda$, гдѣ μ показатель преломленія при переходѣ луча отъ оптически болѣе плотной среды къ менѣе плотной, i—уголъ паденія, θ—уголъ между нормалью къ поверхности и параллельными лучами AP, BP и т. д.

Авторы воспроизвели на опытѣ случай подобной диффракціи, покрывъ гипотенузную сторону прямоугольной призмы съ полнымъ внутреннимъ отра-

женіемъ фотографической прозрачной диффракціонной рѣшеткой. При углѣ паденія лучей въ 45°, при μ равномъ 1,5 и λ равномъ 0,00006 см. рѣшетка съ 3000 штриховъ на дюймъ даетъ спектръ перваго порядка въ направленіи касательномъ къ гипотенузной грани (θ близко къ 90°). При меньшемъ углѣ θ видны спектры высшихъ порядковъ. *Анг.*

Изъ протоколовъ засѣданій Французскаго Физическаго Общества.

Засѣданіе 1-го іюня 1900 г. (нов. ст.).

Радіокондукторы съ поляризованными электродами. *Тиссо* (Tissot). Авторъ достигъ значительнаго усиленія чувствительности радіокондукторовъ типа Бранли, употребивъ окисленныя никкелевыя или стальныя опилки и помѣстивъ трубки съ ними въ магнитное поле такъ, чтобы линіи силъ шли параллельно оси трубки. Благодаря этому, а также удачному расположенію вспомогательныхъ емкостей, удалось передавать телеграммы на разстояніе въ 35 морскихъ миль (65 километровъ) при высотѣ мачтъ въ 30 метровъ на одной станціи и 26 на другой.

Авторъ, однако, не придаетъ особаго значенія тому, чтобы опилки были способны окисляться.

О законахъ удѣльной теплоемкости жидкостей. *Амага* (Amagat). Авторъ излагаетъ первую часть своей работы, обнимающую температуры отъ 0° до 260° и давленія до 1000 атмосферъ. Исходною точкою является извѣстное уравненіе:

$$\frac{dC}{dp} = -AT\frac{d^2V}{dt^2}.$$

Всѣ расчеты производились графически. Разсматривая C при постоянной температурѣ какъ функцію p, можно написать:

$$\frac{dC}{dp} = -AT\varphi(p)$$

и отсюда:

$$C - C_0 = -AT\int_{p_0}^{p_1}\varphi(p)dp,$$

т. е. $C - C_0$ выражается черезъ площадь, заключенную между изотермою и осью давленій. Изъ разсмотрѣнія діаграммы выводится, что:

1. Для температуръ низшихъ, чѣмъ критическая, C увеличивается съ давленіемъ до насыщенія, испытываетъ внезапное измѣненіе, когда тѣло переходитъ изъ состоянія насыщеннаго пара въ жидкость, и затѣмъ непрерывно уменьшается.

2. Для температуръ выше крититической имѣютъ мѣсто подобныя же измѣнія, за исключеніемъ внезапныхъ измѣненій, сопровождающихъ перемѣну состоянія.

3. Максимумъ, черезъ который проходитъ значеніе C, имѣетъ мѣсто при давленіи постоянно возростающемъ съ температурой, разсматриваемою постоянною.

4. Эти измѣненія для газообразнаго состоянія непрерывно уменьшаются, когда температура растетъ, начиная съ критической, и кончаютъ тѣмъ, что становятся весьма малыми; то же самое для всякой температуры они уменьшаются непрерывно, начиная съ опредѣленнаго давленія и кончаютъ тѣмъ, что дѣлаются весьма малыми.

Въ заключеніе Амага далъ слѣдующее соотношеніе для опредѣленія измѣненія C, которое сопровождаетъ измѣненіе состоянія при всякой температурѣ:

$$C - C' = AT\left[(u - u')\frac{d^2p}{dt^2} + \frac{dp}{dt}\left(\frac{\delta(u - u')}{dt}\right)_p + \frac{dp}{dt}\frac{d(u - u')}{dt}\right].$$

Эта формула, въ которой два члена отрицательны, а третій положителенъ, не позволяетъ опредѣлить a priori знакъ $C - C'$.

Целлюлярные вихри. *Бенаръ* (Benard). Докладчикъ изслѣдовалъ при помощи оптическихъ методовъ и фотографически явленія, происходящія отъ 100° до 50° при распространеніи теплоты въ тонкихъ слояхъ спермацета (около 1 миллиметра), нагрѣваемыхъ снизу. Вся жидкость раздѣляется на многогранныя вертикальныя призмы или «клѣтки», обращающіяся при благопріятныхъ условіяхъ въ шестигранныя, образованныя вихрями, лежащими въ вертикальныхъ плоскостяхъ, проходящихъ черезъ оси призмъ. Разстояніе сосѣднихъ призмъ λ не зависитъ отъ тока теплоты, а только отъ толщины слоя e и температуры. Оно почти пропорціонально толщинѣ, и при постоянной толщинѣ отношеніе $\frac{e}{\lambda}$ отъ 100° до 50° сначала растетъ, потомъ уменьшается и имѣетъ максимумъ одинаковый для всѣхъ толщинъ — 0,439. Линейныя скорости почти пропорціональны току теплоты. Клѣтки принимаютъ тѣмъ легче правильную форму, чѣмъ тоньше слой жидкости.

Засѣданіе 15 іюня 1900 г.

Сравненіе термометровъ, основанныхъ на измѣреніи сопротивленія платины, съ азотными термометрами. *Шаппюи* (P. Chappuis). Авторъ излагаетъ опыты, произведенные вмѣстѣ съ Харкеромъ (J. A. Harker), ассистентомъ въ обсерваторіи въ Кью, надъ сравненіемъ термометровъ, основанныхъ на измѣреніи сопротивленія платины, съ нормальными ртутными термометрами и азотнымъ термометромъ, принадлежащимъ Международному Бюро мѣръ и вѣсовъ. Эти сравненія, произведенныя между — 23° и 450°, подтвердили формулу Каллендара (Callendar), дающую разность между показаніями платиноваго термометра и истинною температурою по водородному термометру:

$$t - p_t = \delta\left(\frac{t^2}{100^2} - \frac{t}{100}\right),$$

только δ найдено равнымъ 1,54, а не 1,50, какъ это нашелъ Каллендаръ.

Температура кипѣнія сѣры найдена равною 445,2°, между тѣмъ какъ Каллендаръ и Гриффитсъ (Griffiths) получили 444,5, а Реньо 447,5°.

Нѣкоторыя превращенія X-лучей. *Г. Дюфуръ* (H. Dufour). Лучи Рентгена вызываютъ во всей массѣ нѣкоторыхъ тѣлъ, какъ то: дерева, парафина, маселъ, испусканіе лучей, подобныхъ тѣмъ, которые изучены Саньякомъ. Эти лучи могутъ распространяться въ массѣ тѣла; они быстро слабѣютъ при переходѣ въ другую среду, но, однако, дѣйствуютъ на фотографическую пластинку, завернутую въ бумагу въ нѣсколько оборотовъ.

Авторъ изслѣдовалъ, относятся-ли тѣла, подверженныя вліянію X-лучей, также какъ фосфоресцирующія тѣла, но получилъ сомнительные результаты, потому что они осложняются прямымъ дѣйствіемъ, которое тѣла оказываютъ на пластинку даже черезъ бумагу. Эти дѣйствія весьма энергичны для нѣкоторыхъ металловъ, а именно :цинка, алюминія (свѣже полированныхъ), и это обстоятельство необходимо имѣть всегда въ виду при изученіи лучеиспусканія при помощи фотографическихъ изображеній.

О запаздываніи разряда и нѣкоторыхъ опытахъ Варбурга. *Свинджедо* (Swingedauw, сообщено Саньякомъ). Яуманнъ доказалъ, что въ извѣстныхъ случаяхъ, когда установится опредѣленная разность потенціала на полюсахъ разрядника, можетъ случиться, что искра не появляется тотчасъ, но только черезъ нѣкоторое время, называемое запаздываніемъ разряда, различное при разныхъ потенціалахъ.

Смотря по тому, продолжается-ли зарядъ коротко или долго, разность потенціала, необходимая для разряда, должна былъ больше или меньше.

Свинджедо объясняетъ это запаздываніе образованіемъ подъ вліяніемъ дѣйствія искръ слоя окисла, отъ котораго тускнѣетъ полированная поверхность разрядника; если поверхности хорошо полированы, запозданіе исчезаетъ.

Варбургъ нашелъ, что при коротко продолжающемся зарядѣ потенціалъ разряда замѣтно меньше, чѣмъ при медленномъ зарядѣ, если разрядникъ освѣщается ультрафіолетовымъ свѣтомъ. Свинджедо доказалъ, что при «короткомъ» зарядѣ искра появляется всегда въ тотъ моментъ, когда производится зарядъ (онъ производится при помощи искры), т. е. въ то время, когда потенціалъ измѣняется весьма быстро; такимъ образомъ опыты Варбурга должны объясняться этимъ обстоятельствомъ. Уменьшеніе потенціала разряда при дѣйствіи ультрафіолетоваго свѣта растетъ при увеличеніи скорости измѣненія разности потенціала между полюсами разрядника въ моментъ появленія искры.

Засѣданіе 6 іюля 1900.

Изслѣдованія относительно существованія магнитнаго поля, производимаго движеніямъ наэлектризованнаго тѣла. *В. Кремье* (V. Crémieu). По идеямъ Максуэлля наэлектризованное тѣло, обладающее поверхностною плотностью σ и двигающееся со скоростью v, производитъ вдоль своей траекторіи такое же магнитное поле, какъ токъ, котораго сила $i = ds . \sigma . \frac{V}{v}$, гдѣ ds означаетъ элементъ поверхности и V отношеніе электромагнитныхъ единицъ количества электричества къ электростатическимъ.

Эта гипотеза подтвердилась опытами Роулэнда (Rowland), произведенными въ Берлинѣ въ 1878 г.

Въ 1884 г. Лехеръ (Lecher) получилъ, однако, отрицательные результаты; но въ 1889 г. Роулэндъ и Хутчинсонъ (Hutchinson) получили снова положительный результатъ.

Въ томъ же году Липпманнъ (Lippmann) показалъ, что дѣйствіе обратное этому должно быть пондермоторною силою индукціи, дѣйствующей на наэлектризированное статическое тѣло, помѣщенное въ перемѣнное, магнитное поле. Величина этой силы должна быть: $\mu \frac{dH}{dt}$, гдѣ μ означаетъ зарядъ тѣла, а $\frac{dH}{dt}$ измѣненіе магнитнаго поля.

Вь іюнѣ 1889 года Лоджъ (Lodge) опубликовалъ свои изслѣдованія относительно существованія этой силы, результаты которыхъ, однако, весьма недостовѣрны.

Липпманнъ предложилъ автору провѣрить существованіе этой силы, не зная объ опытахъ Лоджа.

Авторъ былъ поставленъ въ такія условія, что всѣ причины ошибокъ, во всякомъ случаѣ весьма многочисленныя, были устранены рядомъ предварительныхъ опытовъ. Сила должна была быть равною 2 милліоннымъ долямъ дины; она дѣйствовала на крутильные вѣсы, моментъ крученія которыхъ былъ равенъ 6 милліонныхъ эрга на 1 радіанъ. При этихъ условіяхъ должно было бы наблюдаться на шкалѣ, удаленной на 1,10 метра, отклоненіе около 150 миллиметровъ при потенціалѣ заряда въ 600 вольтъ и измѣненіи магнитнаго поля, равномъ 8108 электромагнитныхъ единицъ (*C. G. S.*).

Авторъ не замѣтилъ никакого отклоненія.

Изученіе мемуаровъ Роулэнда дало много поводовъ для критики. Наиболѣе важный это то, что наблюдавшіяся отклоненія были того же порядка, что и измѣненія положенія нуля, которыя обыкновенно давала столь чувствительная система, которую употреблялъ Роулэндъ въ своихъ опытахъ.

Авторъ рѣшилъ повторить эти опыты при такихъ условіяхъ, чтобы вычисленныя отклоненія были во много разъ больше, чѣмъ перемѣщенія нуля въ аппаратѣ, служившемъ для измѣреній.

Принципъ опытовъ Кремье состоитъ въ слѣдующемъ:

Дискъ 37 сантиметровъ діаметра вращается, дѣлая отъ 100 до 130 оборотовъ въ секунду, въ центрѣ кольцеобразной катушки съ 13000 оборотовъ мѣдной проволоки, концы которой соединены съ весьма чувствительнымъ гальванометромъ Томсона. Если внезапно зарядить дискъ во время движенія, то конвекціонный токъ, такимъ образомъ произведенный, долженъ индуцировать токъ въ катушкѣ и давать толчки въ гальванометрѣ. Особеннаго устройства прерыватель позволялъ превращать эти толчки въ постоянное отклоненіе.

Приборъ былъ градуированъ при помощи спиралей изъ проволоки съ постоянно увеличивающимся діаметромъ, укрѣпленныхъ на эбонитовомъ дискѣ, тождественномъ съ вращающимся и укрѣплявшимся въ центрѣ катушки. Пропуская токи опредѣленной силы и замѣчая отклоненія гальванометра, можно было опредѣлить зависимость послѣднихъ отъ силы тока.

Силу конвекціонаго тока можно было вычислить по числу оборотовъ диска и поверхностной плотности электричества на немъ.

Ожидаемое отклоненіе должно было быть 20—50 миллиметровъ, при измѣненіи положенія нуля гальванометра отъ 2 до 5 миллиметровъ; но автору не уда-

лось никогда получать отклоненій больше этихъ измѣненій положенія нуля. Ихъ знакъ только случайно иногда совпадалъ съ ожидаемымъ знакомъ. Кремье заключаетъ отсюда, что движеніе электрическаго заряда не производитъ магнитнаго поля. Это заключеніе приводитъ логически къ требованію отвергнуть существующія теоріи электрическаго тока; желательно замѣнить ихъ новою теоріею. Авторъ предполагаетъ произвести нѣсколько опытовъ, изъ которыхъ нѣкоторые уже выполнены, и совокупность которыхъ, по мнѣнію автора, должна дать лучшее рѣшеніе вопроса.

О новомъ типѣ ртутнаго насоса. *Берлемона* и *Жуара* (Berlemont et Jouard). Насосъ, построенный авторами, представляетъ собою простой аппаратъ малаго размѣра, но солидный, дѣйствующій автоматически, который притомъ легко и просто чистится. Благодаря особенной конструкціи, удалось совершенно избѣгнуть употребленія крановъ, нуждающихся всегда въ смазкѣ саломъ, которое даетъ пары и газы, мѣшающіе достигнуть высшаго разрѣженія, а также удалось устранить каучуковыя и изогнутыя стеклянныя трубки, въ изгибахъ которыхъ обыкновенно легко удерживаются пузырьки газа. Насосъ работаетъ безъ всякаго надзора, если соединить его съ водянымъ насосомъ, и требуетъ не болѣе 5—6 кгр. ртути.

О радіоактивности висмута. *Вильяръ* (Villard). Автору удалось вызвать радіоактивность у висмута, подвергая его дѣйствію катодныхъ лучей внутри трубки Крукса. Наилучшій результатъ получается употребляя металлъ въ качествѣ антикатода—анода; области сильнѣе всего подверженныя дѣйствію катодныхъ лучей испускаютъ всего больше. Можно также употреблять висмутъ какъ катодъ: точки выхода лучей являются тогда наименѣе активными. Наконецъ, налетъ висмута, перенесенный на стѣнки токомъ, тоже активенъ.

Радіоактивность, достигнутая послѣ часового опыта, очень слаба, гораздо слабѣе радіоактивности урана; однако она достаточно сильна, чтобы доказать фотографическимъ путемъ, что лучи, испускаемые висмутомъ, легко проходятъ сквозь черную бумагу или листокъ алюминія, или то и другое вмѣстѣ. Достигнутая радіоактивность, повидимому, продолжительна, по крайней мѣрѣ по истеченіи мѣсяца она не измѣняется замѣтно.

Засѣданіе 7 декабря 1900 г.

Вольтметръ и амперметръ съ регулируемымъ магнитнымъ полемъ. *Менгсъ* (Menges). Пелла (Pellat) представилъ отъ имени Менгса гальванометръ типа Депрэ д'Арсонваля, могущій употребляться и какъ амперметръ, и какъ вольтметръ, магнитное поле котораго можетъ быть регулируемо. Для этой цѣли подвижная система, состоящая изъ двухъ соединенныхъ между собою якорей изъ мягкаго желѣза, можетъ также совершать небольшія колебанія около горизонтальной оси, не проходящей черезъ центръ тяжести системы; благодаря этому система якорей наклоняется слегка въ одну сторону отъ дѣйствія тяжести, если помѣщенный сверху горизонтально магнитъ не въ силахъ ее приподнять. Выше магнита помѣщается кусокъ мягкаго желѣза, перемѣщая который при помощи винта, можно достигнуть того, что подвижная система находится въ положеніи, когда ея вѣсъ уравновѣшивается притяженіемъ магнита. Въ этотъ моментъ, какова бы ни была степень намагниченія этого по-

слѣдняго, потокъ магнитной индукціи, проходящій черезъ якорь, всегда одной и той же силы, а слѣдовательно, и сила магнитнаго поля между двумя якорями имѣетъ одну и ту же величину. Такимъ образомъ можно получить одинаковое поле постоянное до $1^0/_0$ съ магнитами, которыхъ напряженность намагничиванія мѣняется на $50^0/_0$, и аппаратъ можно еще усовершенствовать.

Постоянная всемірнаго тяготѣнія и мѣстныя неправильности въ силѣ тяжести. *Бриллюэнъ* (Brillouin). Докладчикъ останавливается съ одной стороны на опытахъ Жоли, Рихарца, Кригаръ-Менцеля и Пойнтинга (Joly, Richarz, Krigar-Menzel, Poynting), произведенныхъ на разныхъ высотахъ, которые даютъ вертикальныя измѣненія g, съ другой стороны на опытахъ Этвеса (Eötvös), Тсрельфолля и Поллока (Threllfall и Pollock) надъ измѣненіемъ g въ горизонтальномъ направленіи. Результаты всѣхъ опытовъ показали, что измѣненія въ величинѣ g даже на пространствѣ одного метра вполнѣ доступны измѣреніямъ и значительно превосходятъ тѣ, которыя происходятъ отъ общей эллиптичности земли.

Е. Рг.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Термометры, заключенные въ разрѣженное пространство, какъ измѣрители лучистой энергіи. *П. Лебедевъ.* (Drud. Ann. 9, 209, 1902).

Авторъ изслѣдовалъ количественно возрастаніе чувствительности термоэлементовъ, заключенныхъ въ разрѣженное пространство, съ увеличеніемъ разрѣженія. Онъ взялъ три рода термоэлементовъ: термоэлементъ, покрытый платиновой чернью, въ стеклянной трубкѣ; такой же въ стеклянномъ шарѣ и неплатинированный термоэлементъ. Первые два подвергались дѣйствію лучей лампы Гефнера; послѣдній подвергался дѣйствію находившейся вблизи него платиновой проволоки, нагрѣваемой перемѣннымъ токомъ. Всѣ три рода термоэлементовъ были приготовлены изъ платиновыхъ и константановыхъ проволокъ, толщиною 0,025 мм., прикрученныхъ одна къ другой. Результаты получены авторомъ слѣдующіе: при измѣненіи давленія газа отъ атмосферы до 5 мм., чувствительность термоэлементовъ не измѣняется; при измѣненіи упругости газа отъ 5 мм. до 0,01 мм. чувствительность первыхъ двухъ родовъ термоэлементовъ возросла въ 7 разъ, для помѣщенняго въ шарѣ нѣсколько больше, чѣмъ для помѣщеннаго въ трубкѣ; чувствительность третьяго въ этомъ промежуткѣ увеличилась въ 15 разъ; при дальнѣйшемъ разрѣженіи вплоть до самыхъ высокихъ разрѣженій чувствительность увеличивалась очень мало. Такимъ образомъ, наиболѣе удобнымъ представляется давленіе 0,01 мм., которое легко достижимо на практикѣ. *А. А.*

Къ теоріи венельтовскаго прерывателя. *Е. Клюпати.* (Drud. Ann. 9, 147, 1902).

Изслѣдуя вліяніе конденсатора, включеннаго параллельно прерывателю, авторъ нашелъ, что при тонкомъ анодѣ (0,53—0,73 мм.) увеличеніе емкости конденсатора увеличиваетъ число прерываній и уменьшаетъ силу первичнаго тока. При очень большихъ емкостяхъ (2—3 φ) прерыватель перестаетъ работать. При толстомъ же анодѣ (1 мм.) увеличеніе емкости конденсатора понижаетъ число прерываній и остановка прерывателя происходитъ при меньшихъ емкостяхъ. При увеличеніи самоиндукціи цѣпи, число прерываній сначала растетъ, затѣмъ падаетъ.

Авторъ считаетъ недостаточнымъ объясненіе дѣйствія прерывателя, предложенное Симономъ, полагающимъ что вслѣдствіе большой плотности тока на поверхности малаго электрода происходитъ огромное выдѣленіе Джоулева тепла, на счетъ котораго происходитъ испареніе жидкости около электрода и разрывъ тока. Основанія авторъ приводитъ слѣдующія: a) измѣненіе характера явленій,

если малый электродъ—катодъ, чего такое объясненіе не предсказываетъ; б) недостаточное повышеніе температуры около малаго электрода, которое можно подсчитать изъ явленія Джоуля, если сравнить данныя Симона съ данными Рихарца; в) прерыватель безъ острія (анодомъ служила тонкая проволока, концы которой впаяны въ толстыя стеклянныя трубки, наполненныя ртутью) работаетъ такъ же хорошо, какъ и съ остріемъ, хотя и тутъ подсчетъ показываетъ на недостатокъ одного Джоулеваго тепла. Авторъ предполагаетъ, что къ явленію Джоуля присоединяется явленіе Пельтье. Согласно наблюденіямъ Бути и Жилля малый электродъ вслѣдствіе явленія Пельтье нагрѣвается, если онъ— анодъ, и охлаждается, если онъ катодъ. Такимъ образомъ, въ первомъ случаѣ явленія Джоуля и Пельтье складываются, во второмъ случаѣ вычитаются, что по мнѣнію автора и объясняетъ разницу въ дѣйствіи анода и катода. Подсчетъ того нагрѣванія, которое можетъ быть вызвано на анодѣ явленіемъ Пельтье, показываетъ, что его одного вполнѣ достаточно для испаренія прилежащаго слоя электролита. Такимъ образомъ, одного явленія Пельтье достаточно для дѣйствія венельтовскаго прерывателя. Явленіе Джоуля имѣетъ преобладающее вліяніе только при очень сильныхъ токахъ, когда прерыватель дѣйствуетъ, и въ томъ случаѣ, если малый электродъ—катодъ. При слабыхъ же токахъ въ этомъ случаѣ имѣетъ мѣсто слѣдующее явленіе: вслѣдствіе электролиза около катода появляется тонкій слой водорода, черезъ который, благодаря его хорошей проводимости, образуется вольтова дуга. Далѣе авторъ даетъ приближенную форму для періода прерывателя.

Дѣйствіе прерывателей съ узкимъ отверстіемъ вмѣсто тонкаго электрода авторъ объясняетъ исключительно явленіемъ Джоуля. Для этого прерывателя онъ даетъ другую формулу, изъ которой слѣдуетъ, что періодъ прерывателя растетъ пропорціонально квадрату поперечнаго сѣченія отверстія.

А. А.

Сопротивленіе висмута перемѣнному току въ магнитномъ полѣ. *Симпсонъ.* (Simpson. Phil. Mag. **4** 554, 1902).

Въ напечатанной ранѣе статьѣ (Phil. Mag. 1901, **2**, 300) авторъ показалъ, что наблюдаемое измѣненіе сопротивленія висмутовой проволоки въ магнитномъ полѣ можно объяснить возникновеніемъ въ висмутѣ электровозбудительной силы.

Дальнѣйшее изслѣдованіе явленія съ этой точки зрѣнія привело автора къ заключенію, что величина электровозбудительной силы:

1) пропорціональна силѣ тока въ висмутѣ,
2) есть линейная функція напряженія магнитнаго поля,
3) увеличивается вмѣстѣ съ числомъ перемѣнъ тока,
4) измѣняется съ температурой, переходя чрезъ максимумъ около—70°

При обыкновенной температурѣ значенія электровозбудительной силы равно:

$$\frac{e}{E} = (35 + 3{,}9n)\,(H - 4500)10^{-8}\ ,$$

гдѣ n число перемѣнъ тока, H—напряженіе поля, E—эл. возб. с. цѣпи.

Что касается до фазы отставанія электродвижущей силы отъ тока въ висмутѣ, то она:

1) вообще мѣняется съ числомъ перемѣнъ тока
и 2) не зависитъ отъ температуры и напряженія поля. *Анг.*

Проводимость металловъ и ихъ паровъ. *Струттъ.* (Strutt. Phil. Mag. 4. 596, 1902).

Тотъ фактъ, что пары ртути представляютъ изъ себя изоляторъ, лучшій даже, нежели воздухъ, тогда какъ жидкая ртуть — хорошій проводникъ, наводитъ на мысль, насколько вообще можетъ простираться разница въ сопротивленіяхъ металла и его насыщеннаго пара при различныхъ температурахъ, другими словами, совершается ли это измѣненіе сопротивленія плавно при переходѣ чрезъ критическую температуру или-же при этомъ происходитъ рѣзкій скачекъ. Были взяты наиболѣе летучіе металлы: ртуть и мышьякъ. Достигнуть ихъ критической температуры весьма затруднительно, если и не совершенно невозможно: она лежитъ, повидимому, выше желтаго каленія. Тѣмъ не менѣе автору удалось опредѣлить съ нѣкоторымъ приближеніемъ сопротивленіе ртути и паровъ ртути и мышьяка при температурѣ краснаго каленія, воспользовавшись толстостѣнными кварцевыми трубками.

Сопротивленіе жидкой ртути при температурѣ краснаго каленія только въ 1,7 раза больше сопротивленія ея при обыкновенной температурѣ. Проводимость же насыщающаго пара ртути при красномъ каленіи въ $4{,}10^7$ разъ болѣе, нежели при обыкновенной температурѣ. Отношеніе сопротивленія насыщающаго пара и жидкой ртути, при температурѣ краснаго каленія, при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи, равное 10^7, составляетъ около $4 \cdot 10^{14}$. Отсюда представляется весьма вѣроятнымъ, что по мѣрѣ приближенія къ критической температурѣ сопротивленія насыщающаго пара и жидкой ртути сравниваются, при чемъ главное измѣненіе сопротивленія надо относить къ парамъ, проводимость же жидкой ртути мало мѣняетъ свой характеръ.

Проводимость насыщающихъ паровъ мышьяка при яркокрасномъ каленіи того же порядка, какъ ртути, при чемъ авторъ наблюдалъ, что къ нимъ приложимъ законъ Ома. *Анг.*

Плотность тока на катодѣ при разрядѣ чрезъ воздухъ. *Уилсонъ.* (Wilson. Phil. Mag. 4. 608, 1902).

Какъ извѣстно, площадь катода, покрытая при упругости около 1 мм. отрицательнымъ свѣченіемъ, увеличивается вмѣстѣ съ силой тока. Венельтъ [1]) показалъ, что разрядъ на катодѣ сосредоточенъ при этомъ на площади, покрытой свѣченіемъ, и что плотность тока распредѣляется на ней равномѣрно.

Въ трубкѣ, имѣющей катодъ въ формѣ длинной параллельной ея оси проволоки, авторъ измѣрялъ длину катода, покрытаго свѣченіемъ, при различныхъ силахъ тока и давленіяхъ.

Для платиновыхъ и алюминіевыхъ проволокъ различныхъ толщинъ сила тока C (въ миллиамперахъ) связана слѣдующимъ соотношеніемъ съ длиной свѣтящейся части катода l, упругостью воздуха въ трубкѣ p и діаметромъ d проволоки:

$$\frac{C}{lp\pi\,(d + 0{,}05)} = 0{,}4.$$

Отсюда видно, что дѣйствующая площадь катода есть наружная поверхность слоя толщиною въ 0,25 мм., окружающаго катодъ. Для силы тока

[1]) См. отд. II, стр. 63.

на единицу поверхности i (плотность тока) получается слѣдующее постоянное соотношеніе:

$$i = 0{,}4p.$$ *Анг.*

Тепловая и свѣтовая радіаціи раскаленныхъ твердыхъ тѣлъ. *Боттомлей.* (Bottomley. Phil. Mag. **4**, 560, 1902).

Предметъ настоящей статьи составляютъ лишь предварительные опыты автора надъ лучеиспусканіемъ накаленныхъ твердыхъ тѣлъ. Цѣль ихъ была опредѣлить прямымъ путемъ количество тепла, теряемое данной поверхностью при данныхъ условіяхъ.

Двѣ полоски изъ платины, помѣщенныя въ пустотѣ, накаливались электрическимъ токомъ; поверхность одной полоски была зачернена сажей, поверхность другой — полированная. Количество тепловой энергіи, теряемой однимъ квадратнымъ сантиметромъ поверхности въ теченіе одной секунды, опредѣлялось по разности потенціаловъ между концами полосокъ и по силѣ тока. Температура вычислялась по измѣненію сопротивленія платины. Количество тепловой энергіи, теряемой единицей поверхности въ единицу времени, въ случаѣ одинаковой яркости обѣихъ полосъ, больше для зачерненной, нежели для полированной поверхности, и отношеніе этихъ двухъ энергій уменьшается по мѣрѣ повышенія температуры; такъ что есть основаніе полагать, что при очень высокой температурѣ теплота, испускаемая зачерненной поверхностью почти одинакова съ теплотой, испускаемой полированной поверхностью.

Хотя результаты эти имѣютъ характеръ нѣкотораго приближенія, особенно въ виду неопредѣленности температуры окружающей платину стеклянной оболочки, а также и ея неодинаковаго нагрѣванія (зачерненнаая поверхность испускаетъ болѣе длинные лучи, нежели полированная) въ случаѣ отдѣльныхъ пластинокъ, тѣмъ не менѣе общее заключеніе остается справедливымъ: что полированная поверхность гораздо экономичнѣе въ смыслѣ меньшей затраты энергіи на свѣтъ, и что поверхности зачерненной и полированной платины имѣютъ почти одинаковыя температуры, разъ ихъ яркости одинаковы. *Анг.*

Динамика электрона. *Абрагамъ* (M. Abraham. Götting. Nachr. 1902, Heft **1**, p. 20; Phys. Zeitschr. 1902. **4**, p. 57).

Въ своемъ изслѣдованіи Абрагамъ выражаетъ массу электрона черезъ $M + m$, гдѣ M — «ньютоновская» масса, а m — «электромагнитная» масса, возникающая въ электромагнитномъ полѣ. [Въ концѣ изслѣдованія Абрагамъ приходитъ къ выводу, что M надо приравнять нулю].

Принципъ Даламбера для электрона выражается уравненіемъ:

$$(M + m)\frac{dq}{dt} = K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Здѣсь q — скорость электрона
K — сила, дѣйствующая на электронъ.

Принимая обозначенія векторіальнаго анализа, мы можемъ выразить K такъ:

$$K = e\left\{E + \left[\frac{q}{c}, H\right]\right\}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

гдѣ e — зарядъ электрона (въ электро-стат. един.).
c — скорость свѣта
E — сила электрическаго поля
H — сила магнитнаго поля.

Поле принимается квазистаціонарнымъ, т. е. допускается, что измѣненія скорости происходятъ медленно. Тогда поле опредѣляется скоростью электрона въ данный моментъ.

Обозначимъ черезъ W—энергію электромагнитнаго поля, тогда

$$W = W_e + W_m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$W_e = \iiint \frac{dv}{8\pi} E^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

$$W_m = \iiint \frac{dv}{8\pi} H^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

Тогда обобщенный интегралъ живой силы будетъ:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{Mq^2}{2} + W\right) = K_s \, . \, q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

K_s — составляющая скорости въ направленіи движенія.

Равнымъ образомъ можно найти выраженіе для закона движенія центра тяжести, если ввести, какъ впервые показалъ Пуанкаре (Poincaré) [1], особую величину $\mathfrak{G}$—«электромагнитное количество движенія».

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{c^2}\iiint dv \; S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$S = \frac{c}{4\pi} \; (E, H) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

S — есть не что иное, какъ Пойнтинговскій векторъ.

Введя этотъ векторъ, мы можемъ написать обобщенный законъ движенія центра тяжести

$$\frac{d}{dt}(Mq + \mathfrak{G}) = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Уравненіе (4) даетъ:

$$\left(Mq + \frac{dW}{dq}\right)\frac{dq}{dt} = K_s q.$$

Уравненіе движенія (1) можно написать такъ:

$$(M + m_s)\;\frac{dq}{dt} = K_s.$$

Здѣсь m_s — продольная электромагнитная масса, т. е. та инерція, которая противодѣйствуетъ ускоренію въ направленіи движенія.

Эти два уравненія даютъ

$$m_s = \frac{1}{2}\frac{dW}{dq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

---

[1]) Poincaré. Arch. Néerl. 5, p. 252. 1900.

Для опредѣленія поперечной электромагнитной массы, которая играетъ роль при ускореніяхъ нормальныхъ къ направленію движенія, воспользуемся уравненіемъ (6).

Назовемъ G—величину вектора электромагнитнаго количества движенія: тогда согласно (6)

$$\left(M + \frac{dG}{dq}\right) \frac{dq}{dt} = K_s.$$

Сопоставляя этотъ результатъ съ ур. (1), получаемъ:

$$m_s = \frac{dG}{dq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Это новое выраженіе для продольной массы.

Если электронъ получаетъ ускореніе нормально къ направленію движенія, то величина скорости и величина количества движенія не мѣняются. Мѣняется только направленіе этихъ векторовъ въ пространствѣ въ зависимости отъ угловой скорости $\frac{q}{r}$, гдѣ r—радіусъ кривизны пути.

Геометрическое приращеніе упомянутыхъ векторовъ выражается величинами

$$(Mq + G) \frac{q}{r} \text{ и } \frac{q^2}{r},$$

направленными къ центру кривизны.

Уравненіе (6) даетъ:

$$(Mq + G) \frac{q}{r} = K_r$$

Уравненіе (1):

$$(M + m_r) \frac{q^2}{r} = K_r.$$

Отсюда

$$m_r = \frac{G}{q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

При большихъ скоростяхъ электромагнитное количество движенія электрона перестаетъ быть пропорціональнымъ скорости. Слѣдовательно, въ такомъ случаѣ продольная масса не равна поперечной.

Такимъ образомъ величина электромагнитной массы не есть скаларъ, но тенсоръ.

Остается вычислить электромагнитную энергію и количество движенія равномѣрно движущагося электрона. При этомъ приходится принять во вниманіе исключительно поле, вызванное самимъ электрономъ. Дѣйствіе внѣшняго поля заключается во внѣшней силѣ K.

Поле равномѣрно движущагося электрона въ стаціонарномъ состояніи постоянно относительно электрона. Оно перемѣщается въ пространствѣ со скоростью q.

Введемъ координатную систему, передвигающуюся вмѣстѣ съ электрономъ, и пусть ось x-овъ направлена по направленію движенія электрона.

Уравненія: $$H = \left[\frac{q}{c}, E\right] \quad \dots \dots \quad (10)$$

$$\left.\begin{aligned} H_x &= 0 \\ H_y &= -\frac{q}{c} E_z \\ H_z &= +\frac{q}{c} E_y \end{aligned}\right\} \quad \dots \dots \quad (10a)$$

представятъ въ такомъ случаѣ связь между H и E.

Пондеромоторная сила, дѣйствующая на движущуюся вмѣстѣ съ электрономъ единицу заряда, выражается векторомъ F:

$$F = E + \left[\frac{q}{c} H\right] \quad \dots \dots \quad (11)$$

F есть градіэнтъ нѣкотораго скалара φ, который можно назвать конвекціоннымъ потенціаломъ:

$$F = grad.\, \varphi \quad \dots \dots \quad (11a)$$

$$\left.\begin{aligned} F_x &= E_x \\ F_y &= E_y - \frac{q}{c} H_z = E_y \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right) \\ F_z &= E_z + \frac{q}{c} H_y = E_z \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right) \end{aligned}\right\} \quad \dots \quad (11b)$$

Эти уравненія въ связи съ уравненіемъ:

$$div\, E = 4\pi\rho,$$

гдѣ ρ—объемная плотность заряда электрона приводятъ къ слѣдующему соотношенію:

$$\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -4\pi\rho\left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right) \quad \dots \quad (12)$$

При $q = 0$ это соотношеніе переходитъ въ уравненіе Poisson'а обыкновенной теоріи потенціала.

По аналогіи съ электростатикой Абрагамъ вводитъ функцію

$$U = \int\int\int dv \frac{\rho\varphi}{2} \quad \dots \dots \quad (13)$$

и называетъ ее силовой функціей стаціонарнаго поля.

Простое преобразованіе даетъ:

$$U = \int\int\int \frac{dv}{8\pi}(EF) \quad \dots \dots \quad (13a)$$

$$(EF) = E_x F_x + E_y F_y + E_z F_z = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 - H_y^2 - H_z^2.$$

Отсюда получается важное соотношеніе, которое вывели уже Morton и Searle [1]) (Мортонъ и Сирлъ):

$$U = W_e - W_m \quad \dots \dots \quad (14)$$

---

[1]) Phil. Trans. 187, *A*, p. 675. *1896*.

Эту формулу можно интерпретировать такъ, что W_e есть силовая функція отталкивательныхъ электростатическихъ, а— W_m— силовая функція притягательныхъ электромагнитныхъ силъ.

Приведемъ теперь уравненія, служащія для вычисленія электромагнитной массы, въ болѣе удобный видъ.

Для этого преобразуемъ выраженіе для величины G (формулы 5, 5а):

$$\mathfrak{G}_x = \frac{1}{4\pi c}\int\int\int dv(E_y H_z - E_z H_y)$$
$$\mathfrak{G}_y = \frac{1}{4\pi c}\int\int\int dv(-E_x H_z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$
$$\mathfrak{G}_z = \frac{1}{4\pi c}\int\int\int dv(+E_x H_y).$$

Пусть плоскости xy и xz будутъ плоскости симметріи электрона, тогда $\mathfrak{G}_y$ и $\mathfrak{G}_z$ равны нулю, такъ какъ въ точкахъ (x, y, z) и $(x, -y, -z)$ E_x одно и то же, а E_y и E_z, и, слѣдовательно, и H_y и H_z равны по величинѣ и обратны по знаку. Слѣдовательно, слагаемыя, соотвѣтствующія этимъ двумъ точкамъ, въ интегралѣ взаимно уничтожатся. Отсюда мы приходимъ къ выводу

$$G = \mathfrak{G}_x = \frac{1}{4\pi q}\int\int\int dv(H_y^2 + H_z^2)$$
$$G = \frac{2W_m}{q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Уравненія (9) и (8) даютъ въ такомъ случаѣ

$$m_r = \frac{2W_m}{q^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16a)$$

$$m_s = 2\frac{d}{dq}\left(\frac{W_m}{q}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16b)$$

Съ другой стороны по уравненію (7):

$$m_s = \frac{1}{q}\frac{d}{dq}(W_e + W_m) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16c)$$

Вычитая отсюда (16b), получаемъ:

$$\frac{2W_m}{q^2} = -\frac{1}{q}\frac{d}{dq}(W_e - W_m) = -\frac{1}{q}\frac{dU}{dq}$$

т. е.

$$W_m = -\frac{q}{2}\frac{dU}{dq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Наконецъ, окончательно получаемъ:

$$G = -\frac{dU}{dq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17a)$$

$$m_r = -\frac{1}{q}\frac{dU}{dq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17b)$$

$$m_s = -\frac{d^2U}{dq^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17c)$$

Такимъ образомъ зная силовую функцію, мы можемъ опредѣлить всѣ величины, важныя въ теоріи электрона.

Въ дальнѣйшемъ Абрагамъ уже дѣлаетъ нѣкоторыя допущенія о формѣ электрона. Онъ принимаетъ электронъ за трехосный эллипсоидъ, движущійся въ направленіи одной изъ главныхъ осей. Зарядъ электрона или расположенъ равномѣрно по всему объему эллипсоида, или же расположенъ равномѣрно въ безконечно тонкомъ, ограниченномъ двумя подобными и сходственно расположенными эллипсоидами поверхностномъ слоѣ.

Для опредѣленія функціи U можно поступать по методу, примѣненному Лоренцемъ и Сирлемъ. Они изображаютъ движущуюся систему S на покоющуюся систему S'. Координаты соотвѣтствующихъ точекъ будутъ

$$x' = \frac{x}{\sqrt{1-k^2}} \; ; \; y' = y \; ; \; z' = z \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$$k = \frac{q}{c}$$

Заряды соотвѣтствующихъ элементовъ объема одинаковы, т. е.

$$\rho = \rho' \sqrt{1-k^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18a)$$

Вводимъ функцію U':

$$U' = \int\int\int dv' \frac{\rho' \varphi'}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Здѣсь φ' — электростатической потенціалъ.

Легко понять, что

$$U = U' \sqrt{1-k^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19a)$$

Функція U' можетъ быть вычислена для случая объемнаго распредѣленія электричества равномѣрно по всему эллипсоиду и для случая равномѣрнаго поверхностнаго распредѣленія электричества по эллипсоиду.

Для насъ важенъ результатъ разбора этого случая, который можно найти въ курсахъ математической физики:

$$U'_{\text{объемн.}} : U'_{\text{пов.}} = 6 : 5.$$

Итакъ, можно ограничиться поверхностнымъ распредѣленіемъ электричества

$$U' = \frac{1}{2} \varphi' e = \frac{1}{2} \frac{e^2}{C'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

C—(емкость) дана во всѣхъ курсахъ электростатики.

Отсюда:

$$U_{\text{пов.}} = \frac{e^2}{2C'} \sqrt{1-k^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20a)$$

$$U_{\text{объемн.}} = \frac{6}{5} \frac{e^2}{2C'} \sqrt{1-k^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20b)$$

Абрагамъ довелъ вычисленія до конца для случая шаровиднаго электрона Въ этомъ случаѣ изображеніе электрона будетъ растянутый эллипсоидъ вращенія съ полуосями $a' = \frac{a}{\sqrt{1-k^2}}$, a, a, гдѣ a — радіусъ электрона.

Емкость такого эллипсоида равна Q'.

$$\frac{1}{Q'} = \frac{\lg\left(\frac{a' + \sqrt{a'^2 - a^2}}{a}\right)}{\sqrt{a'^2 - a^2}} = \frac{\sqrt{1-k^2}}{2ka}\lg\left(\frac{1+k}{1-k}\right).$$

Изъ уравненія ($20a$) получаемъ:

$$U = \frac{e^2}{2a}\cdot\frac{(1-k^2)}{2k}\cdot\lg\left(\frac{1+k}{1-k}\right) \quad k = \frac{q}{c} \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$$m_г = -\frac{1}{c^2}\cdot\frac{1}{k}\cdot\frac{dU}{dk} = \frac{e^2}{2ac^2}\cdot\frac{1}{k^2}\left(\frac{1+k^2}{2k}\cdot\lg\cdot\frac{1+k}{1-k} - 1\right). \quad . \quad (21a)$$

$$= \frac{e^2}{ac^2}\left(\frac{2}{3} + \frac{4}{3.5}k^2 + \frac{6}{5.7}k_4 + \frac{8}{7.9}k^6 + \ldots\right)$$

$$m_в = -\frac{1}{c^2}\cdot\frac{d^2U}{dk^2} = \frac{e^2}{2ac^2}\cdot\frac{1}{k^2}\left[-\frac{1}{k}\lg\left(\frac{1+k}{1-k}\right) + \frac{2}{1-k^2}\right]. \quad . \quad (21b)$$

$$= \frac{e^2}{ac^2}\cdot\left(\frac{2}{3} + \frac{4}{5}k^2 + \frac{6}{7}k^4 + \frac{8}{9}k^6\ldots\right)$$

При объемномъ распредѣленіи заряда правыя части всѣхъ формулъ должны быть помножены на дробь $\frac{6}{5}$.

Формулу (21a) можно написать такъ:

$$m_г = \frac{e^2}{2ac^2}\,\psi(k) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

$$\psi(k) = \frac{1}{k^2}\left(\frac{1+k^2}{2k}\lg\frac{1+k}{1-k} - 1\right) \quad k = \frac{q}{c}.$$

Kaufmann [1]) опытнымъ путемъ изучалъ зависимость $\frac{\varepsilon}{\mu}$ для Беккерелевыхъ лучей отъ скорости, наблюдая одновременно магнитное и электростатическое отклоненія Беккерелевыхъ лучей.

ε измѣрялось въ электромагнитныхъ единицахъ, т. е. $\varepsilon = -\frac{1}{c}e$.

Оказалось, что измѣненіе μ въ зависимости отъ скорости прекрасно согласуется съ формулой (22), если принять $\mu = m_г$, т. е. если принять $M = 0$, другими словами—*масса электрона чисто электромагнитнаго характера.*

Итакъ, свойство инерціи, наблюдаемое у катодныхъ лучей и у лучей, испускаемыхъ радіоактивными веществами, вполнѣ можетъ быть объяснено свойствами электромагнитнаго поля, если разсматривать электроны, какъ шаровидныя тѣла.

Электроны суть движущіеся заряды. Исходя изъ удачнаго совпаденія теоретическихъ выкладокъ и экспериментальныхъ данныхъ, Абрагамъ во второй работѣ съ самаго начала строитъ динамику электрона на электромагнитномъ основаніи, не вводя „ньютоновской“ массы.

---

[1]) Kaufmann, Gött. Nachr. 1901, Heft. 2; 1902, Heft. 5. Phyz. Zeit. 4, Heft. 1, bis. 1902.

Окончательныя формулы для массъ продольной и поперечной получаются тѣ же. *К. Б.*

Наблюденія надъ разсѣяніемъ электричества на различныхъ горныхъ высотахъ. *Каспари.* (Caspari. Physik. Zeitschr. 3 Jahrgang, № 22, 521, 1902).

Въ прошломъ 1901 году на Альпахъ работала экспедиція, снаряженная подъ руководствомъ проф. Цунтца для разрѣшенія вопроса о вліяніи горныхъ высотъ на человѣческій организмъ. Такъ какъ уже ранѣе высказывалась мысль, что одной изъ причинъ «горной болѣзни» является повышенная іонизація, то экспедиція попутно производила и наблюденія надъ разсѣяніемъ заряда помощью двухъ приборовъ системы Эльстера и Гейтеля. Наблюденія по одному изъ приборовъ были утеряны, сохранившіяся же — Каспари публикуетъ, какъ имѣющія общій научный интересъ.

Методъ наблюденія былъ примѣняемъ тотъ, который предложенъ Эльстеромъ и Гейтелемъ, результаты же вычислялись, для E_+ и E_- по общей формулѣ, а для a_+ и a_- по формулѣ Эберта: $a = \frac{E}{15.0,4343(1-n)}$, $q = \frac{a_-}{a_+}$.

На Бріенцѣ (560 метровъ надъ уровнемъ моря) при различныхъ условіяхъ погоды произведено 21 наблюденіе, которыя въ среднемъ даютъ:

	E_+	E_-	a_+	a_-	q
Всѣ наблюденія.	4,60	4,99	1,14	1,27	1,26
Безъ произведенныхъ въ комнатѣ . .	4,86	5,31	1,21	1,36	1,26
Безъ давшихъ очень большія величины.	4,76	4,54	1,18	1,16	1,08

Лишь два наблюденія дали величины, значительно отличающіяся отъ среднихъ. Вообще же эти величины очень близки къ полученнымъ Чермакомъ въ Иннсбрукѣ. Два отличающихся наблюденія указываютъ на вліяніе фёна, который наблюдался въ это время. Три наблюденія на Ротхорнѣ (2300 метровъ), произведенныя при весьма различныхъ условіяхъ погоды, дали величины нѣсколько большія, чѣмъ для Бріенца, въ одномъ же случаѣ фёнъ обусловилъ значительную униполярность безъ значительнаго увеличенія вообще скорости разсѣянія, что противорѣчитъ выводамъ Чермака для долинъ. Каспари объясняетъ это явленіе тѣмъ, что долины при фёнѣ подпадаютъ вліянію воздуха, опускающагося съ среднихъ высотъ, гдѣ еще нѣтъ значительной униполярности; вершины же окружаются воздухомъ большихъ высотъ, гдѣ униполярность очень значительна.

Два наблюденія на Коль д'Оленъ въ ясную и пасмурную погоду указываютъ лишь на повышенную іонизацію въ ясные дни.

Наблюденія на Монте-Роза произведены въ комнатѣ и дали сомнительныя очень малыя везичины.

На Капанни-Гнифетти (3700 метровъ) разсѣяніе получилось весьма значительное при сильной униполярности, въ одномъ случаѣ $a_+ = 2{,}05$, $a_- = 6{,}18$, $q = 3{,}0$; въ другомъ $a_+ = 4{,}23$, $a_- = 16{,}88$, $q = 3{,}99$. Т. е. величины близкія лишь къ тѣмъ, которыя Эбертъ наблюдалъ на шарѣ на высотѣ 1000 метровъ. Униполярность могла быть обусловлена наблюдавшейся отдаленной грозой.

По отзывамъ опытныхъ альпинистовъ, горная болѣзнь болѣе всего чувствуется въ глубокихъ горныхъ котловинахъ, почему и представлялось инте-

реснымъ провѣрить, не будетъ ли здѣсь и наиболѣе сильной іонизаціи. Наблюденіе въ одной такой котловинѣ на высотѣ 4000 метровъ вполнѣ подтвердило предположеніе: здѣсь получились наибольшія изъ когда бы то ни было наблюдавшихся величинъ: $E_{+}=18{,}16$, $E_{-}=51{,}44$, $a_{+}=4{,}65$, $a_{-}=19{,}74$, $q=4{,}25$. Для подтвержденія этого явленія весьма желательны были бы дальнѣйшія наблюденія, продолжить же ихъ Каспари помѣшала надвинувшаяся гроза. *В. В. Ш.*

О вкладывающемся въ ротъ барометрѣ. *Грютцнеръ.* (Grützner, Drud. Ann. 9, 1902).

Въ 1895 году Грютцнеръ, принимая во вниманіе, что температура рта человѣка колеблется въ очень малыхъ предѣлахъ около 36,7°, предложилъ очень простой приборъ, который онъ назвалъ «Mundbarometer». Этотъ приборъ состоитъ изъ небольшого закрытаго стекляннаго сосуда, наполненнаго воздухомъ, отъ этого сосуда идетъ отогнутая вверхъ стеклянная трубка съ дѣленіями, снабженная индексомъ изъ парафиноваго масла. Этотъ приборъ вкладывается въ ротъ и такимъ образомъ, при постоянной температурѣ, является воздушнымъ барометромъ.

Теперь Грютцнеръ, опровергая скептическій взглядъ на такого рода барометръ Набера, приводитъ результаты сравненія «барометра во рту» съ анероиднымъ. Это сравненіе было произведено во время восхожденія и спуска на гору въ 1400 метровъ высотой при измѣненіи давленія отъ 735 до 554 миллиметровъ ртутнаго столба и при самомъ различномъ состояніи наблюдателя. Эти наблюденія показываютъ, что, хотя этотъ барометръ не можетъ считаться точнымъ приборомъ, но все же даетъ сравнительно хорошія показанія и, при своей дешевизнѣ (2 герм. марки) и портативности, можетъ съ удобствомъ служить при путевыхъ наблюденіяхъ. *В. В. Ш.*

Замѣтка о магнитномъ возмущеніи во время изверженія Монъ-Пеле на Мартиникѣ. *Л. Бауеръ.* (L. Bauer. Terrestr. Magn. Vol. VII, № 2, 1902).

Въ 11 ч. 59 м. пополуночи гринвичскаго времени 8-го мая новаго стиля 1902 г. началось рѣзко магнитное возмущеніе одновременно на двухъ сѣвероамериканскихъ магнитныхъ обсерваторіяхъ въ Шельтенхамѣ и Балдвинѣ. Этотъ моментъ времени очень точно совпадаетъ съ моментомъ остановки городскихъ часовъ С.-Пьера, что является единственнымъ указателемъ начала изверженія. Особенно сильно возмушеніе обнаружилось на горизонтальной составляющей.

На запросъ по поводу этого интереснаго совпаденія обсерваторіи въ Гонолулу (Гавайскіе о-ва), Торонто (Канада), Стонихурстѣ (Англія), Валь-Жуайэ (Франція), Потсдамѣ (Германія) и Полѣ (Австрія) подтвердили, что по регистраціямъ ихъ магнитографовъ моментъ начала возмущенія весьма близко совпадаетъ съ указаннымъ.

Относительно весьма интересныхъ по своей одновременности возмущеній 10-го апрѣля 8 и 20 мая (второе изверженіе Монъ-Пеле), а также сейсмическаго эффекта вслѣдствіе землетрясенія въ Гватемалѣ 18-го мая, запрошены магнитныя обсерваторіи всего земного шара; собранный отовсюду матеріалъ будетъ разработанъ въ американскомъ Coast and Geodetic Survey и дастъ, вѣроятно, нѣкоторыя разъясненія по поводу этихъ интересныхъ явленій [1]).

В. В. Ш.

---

[1]) Въ указанный день 8-го мая новаго стиля на записяхъ магнитографа Константиновской магнито-метеорологической обсерваторіи въ г. Павловскѣ

О вліяніи коллимаціи зеркала при подвѣсѣ на остріѣ при опредѣленіи склоненія. *Хауссманъ.* (Haussman. Terrestr. Magn. Vol. VII, № 2, 1902).

Предположеніе, что ошибка коллимаціи уничтожается при перекладываніи магнита склоненія, справедливо лишь въ томъ случаѣ, когда линія соединяющая обѣ точки опоры, проходитъ черезъ центръ тяжести системы. Это условіе не вполнѣ удовлетворяется въ приборахъ, гдѣ магнитъ вращается на остріѣ.

Технически почти невыполнимо, чтобы оси двухъ пришлифованныхъ углубленій въ двойномъ домикѣ, на который опирается остріе въ двухъ положеніяхъ магнита, были параллельны или совпадали между собой и чтобы эти оси были симметричны по отношенію къ оси опорнаго цилиндра. Однако проистекающая отсюда разница постоянна и можетъ быть опредѣлена сравненіемъ прибора съ деклинаторомъ какой-либо магнитной обсерваторіи.

Хауссманъ опредѣляетъ далѣе теоретическое вліяніе на показанія прибора неточности установки стрѣлки при перекладываніи ея на остріѣ. Въ томъ случаѣ, когда точка опоры приходится ближе или дальше центра тяжести системы вдоль по оси магнита, то проистекающая отсюда ошибка очень мало измѣняетъ коллимаціонную ошибку (въ частномъ вычисленномъ случаѣ 0′,02). Если же несовпаденіе точки опоры съ центромъ тяжести, получается перпендикулярно оси магнита, то эта ошибка уже значительно отзывается на коллимаціонной (для тѣхъ же величинъ — 1′,5). Потому при конструированіи приборовъ надо особенно заботиться, чтобы коллимація зеркала магнита была очень ограничена главнымъ образомъ въ вертикальномъ направленіи.

В. В. Ш.

Физическое обозрѣніе № 5.

СОДЕРЖАНІЕ.

замѣчается также рѣзко выраженное начало магнитнаго возмущенія въ 1 ч. пополудни, что точно совпадаетъ съ моментомъ времени, указаннымъ Бауеромъ. (Въ предѣлахъ точности измѣренія ± 1′ для Павловска имѣемъ 11 ч. 58 м. средняго гринвичскаго времени). *Прим. реф.*

ОГЛАВЛЕНІЕ
ФИЗИЧЕСКОЙ ЧАСТИ
8-го ВЫПУСКА.

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Вліяніе движенія земли на явленіе двойного преломленія. *Релей.* (Lord Raylegh. Phil. Mag. 4. 1902. 678).

Фитцъ-Джеральдъ и Лоренцъ объясняли отрицательный результатъ извѣстныхъ опытовъ Майкельсона-Морлея деформаціей твердаго тѣла (части прибора) при его движеніи сквозь среду эфира: по ихъ мнѣнію ожидавшіяся въ опытахъ оптическія измѣненія компенсировались подобной деформаціей.

Но всякая деформація тѣла должна сопровождаться замѣтнымъ явленіемъ двойного преломленія. Автору пришло на мысль обнаружить на опытѣ существованіе двойного преломленія въ такой моментъ, когда направленіе движенія тѣла на поверхности земли совпадаетъ какъ съ направленіемъ движенія земли по орбитѣ, такъ и съ направленіемъ движенія нашей солнечной системы. (Полдень въ апрѣлѣ).

Если допустить, что свѣтовыя колебанія параллельныя движенію земли и перпендикулярныя къ нему распространяются съ различными скоростями, то весь вопросъ сводится къ слѣдующему: обнаруживается-ли какая-нибудь разница, если тѣло, помѣщенное между двумя перекрещенными николями, изслѣдовать одинъ разъ въ направленіи югъ—сѣверъ, другой же разъ въ направленіи востокъ—западъ?

Съ цѣлью увеличенія чувствительности, авторъ прибѣгнулъ къ весьма остроумному методу.

Горизонтальная стеклянная полоска, укрѣпленная посрединѣ, имѣла на обоихъ концахъ по грузу. Такая деформированная платинка, будучи введена между перекрещенными николями, давала свѣтлое поле съ темной полосой, соотвѣтствующей нейтральной оси. Смѣщеніе этой полосы вверхъ или внизъ при введеніи между николями изслѣдуемаго тѣла служило бы доказательствомъ существованія въ тѣлѣ двойного преломленія.

Чувствительность метода позволяла обнаружить запаздываніе двухъ взаимноперпендикулярныхъ колебаній на $\frac{1}{1400} \cdot \frac{\lambda}{2}$. Результаты опытовъ, произведенныхъ съ CS_2, H_2O и стекла отрицательны. *Анг.*

Колебаніе парамагнитныхъ стержней въ магнитномъ полѣ. *Хонда и Шимизю.* (Honda and S. Shimizu. Phil. Mag. 4. 1902. 645).

Авторы различаютъ три случая:

1) Звучаніе въ магнитномъ полѣ проволокъ и стержней, по которымъ идетъ прерывистый или перемѣнный токъ. (Page, Delezenne и De la Rive). Причина

звучанія заключается въ механическомъ взаимодѣйствіи магнитныхъ силъ и тока.

2) Звучаніе магнитныхъ веществъ при замыканіи и размыканіи намагничивающаго тока (Marrian и Wertheim).

3) Звучаніе магнитныхъ тѣлъ при прохожденіи чрезъ нихъ прерывистыхъ или перемѣнныхъ токовъ опредѣленной частоты. (Безъ магнитнаго поля).

Въ послѣднихъ двухъ случаяхъ Деляривъ и Видеманнъ приписываютъ явленіе молекулярнымъ движеніямъ вещества, Вертгеймъ и Бахметьевъ, также какъ и авторы—продольнымъ колебаніямъ, являющимся результатомъ измѣненія длины при намагничиваніи.

Правильность послѣдней точки зрѣнія подтверждается и настоящимъ изслѣдованіемъ авторовъ, гдѣ непосредственное опредѣленіе амплитуды продольныхъ колебаній стержней и проволокъ производилось на приборѣ, служившемъ Нагаока для измѣренія малыхъ измѣненій длины.

Авторы заключаютъ:

a) Вещества немагнитныя не даютъ звука ни въ прерывистомъ, ни въ перемѣнномъ магнитномъ полѣ до (200 перемѣнъ въ секунду).

b) Парамагнитныя вещества даютъ замѣтный звукъ, какъ въ прерывистомъ, такъ и въ перемѣнномъ магнитномъ полѣ.

c) Высота звука стоитъ въ прямой зависимости отъ числа прерываній или перемѣнъ тока.

d) Амплитуда колебаній вообще болѣе того измѣненія длины, которое вызывается постояннымъ, полемъ, по величинѣ равнымъ максимальному значенію даннаго перемѣннаго или прерывистаго поля.

При опредѣленномъ числѣ перемѣнъ, отношеніе между амплитудой колебанія и максимальнымъ значеніемъ поля за полный періодъ колебанія, подобно отношенію между измѣненіемъ длины и величиной вызывающаго это измѣненіе постояннаго тока. Если представить графически зависимость амплитуды колебанія отъ числа перемѣнъ поля, то кривыя имѣютъ по два максимума. Максимальная амплитуда, также какъ и частота колебаній, соотвѣтствующая максимальной амплитудѣ, увеличиваются съ натяженіемъ проволоки.

Анг.

Сопротивленія металловъ въ магнитномъ полѣ. *Паттерсенъ.* (Patterson. Phil. Mag. 3. 1902. 643).

По теоріи Дж. Дж. Томсона электрическій токъ въ металлѣ обусловленъ движеніемъ отрицательно заряженныхъ корпускулъ; при чемъ совокупность такихъ корпускулъ подобна газу, т. е. можно говорить о среднемъ пути и средней ихъ скорости, а также и объ опредѣленномъ давленіи корпускулъ. Измѣненіе сопротивленія металла въ магнитномъ полѣ объясняется въ этой теоріи тѣмъ, что подъ вліяніемъ магнитной силы, перпендикулярной къ направленію электрическаго тока, корпускулы описываютъ циклоиды, подъ вліяніемъ же магнитной силы, направленной вдоль тока — спирали; такимъ образомъ, магнитная сила измѣняетъ величину средняго пути корпускулъ, а слѣд. измѣняетъ и сопротивленіе проводника.

По предложенію Дж. Дж. Томсона авторъ изслѣдовалъ сопротивленіе нѣкоторыхъ немагнитныхъ металловъ въ поперечномъ магнитномъ полѣ, при чемъ проволоки или свивались въ плоскія спирали (нейзильберъ, мѣдь) или навертывались на прямоугольную полоску эбонита (серебро, золото). Сопротивленіе из-

мѣрялось по схемѣ мостика Витстона; напряженіе поля, образованнаго полюсами большого кольцевого магнита, — висмутовой спиралью.

Для каждаго металла величина $\frac{d\sigma}{\sigma H^2}$, гдѣ σ—удѣльное сопротивленіе, H—напряженіе магнитнаго поля, оказалась постоянною. Такъ, для мѣди она составляетъ 26×10^{-13}, золота $37. 10^{-13}$, серебра $26. 10^{-13}$, ртути 54×10^{-13}, платины $6. 10^{-13}$ и т. д.

Въ противоположность результатамъ Ленарда авторъ не замѣчалъ измѣненія сопротивленія нейзальбера ($12^0/_0$ никкеля), даже въ полѣ съ 26,000 линій на 1 кв. сантиметръ.

Измѣненіе сопротивленія металла въ магнитномъ полѣ, перпендикулярномъ къ направленію тока нѣсколько болѣе, нежели въ полѣ, параллельномъ току.

Пользуясь теоретическими выводами Дж. Дж. Томсона, авторъ вычислилъ для различныхъ металловъ: скорость (u_0), пріобрѣтаемую корпускулой подъ дѣйствіемъ поля въ одну единицу; средній ея путь h, число корпускулъ (n) въ единицѣ объема, давленіе корпускулъ (въ атмосферахъ)—ne, гдѣ e зарядъ корпускулы (6×10^{10}) въ электростатическихъ единицахъ, время t, въ теченіе котораго корпускула совершаетъ средній путь и q—число корпускулъ, образуемыхъ при установившемся состояніи въ одну секунду.

Металлы.	$u_0 10^7$	$h 10^6$	ne	$n 10^{-21}$	$\frac{h}{c} 10^{13}$	9.10^{-34}
Платина . .	3,9	0,59	700	14	0,8	18
Золото . . .	10,4	1,6	1115	22	2,1	10
Олово	8,3	1,3	225	4,5	1,7	2,6
Серебро. . .	8,5	1,3	1840	36	1,7	21
Мѣдь	8,8	1,34	1730	34	1,8	19
Цинкъ. . . .	15	2,3	293	5,8	3	19
Кадмій . . .	27	4,1	136	2,7	5,4	0,5
Ртуть. . . .	12	1,82	21	0,43	2,4	0,18
Уголь. . . .	11,8	1,79	0,54	0,0108	2,35	0,0046

Перегонка смѣсей двухъ жидкостей. *Релей.* (Lord Rayleigh. Phil. Mag. 4. 1902. 521).

Въ статьѣ сведены результаты отдѣльныхъ работъ автора за послѣднія двадцать лѣтъ надъ соотношеніемъ между составомъ жидкости и пара при перегонкѣ двойныхъ смѣсей. Если эту зависимость представить графически, откладывая по сторонѣ квадрата процентное содержаніе одной изъ жидкостей въ ретортѣ въ различные моменты перегонки, а по другой сторонѣ квадрата—процентное содержаніе той же жидкости въ перегоняемомъ въ этотъ моментъ парѣ, то въ случаѣ несмѣшивающихся между собою жидкостей (вода и CS_2),

получается прямая параллельная одной изъ сторонъ квадрата, т. е., другими словами, при перегонкѣ несмѣшивающихся жидкостей составъ продукта перегонки остается постояннымъ до тѣхъ поръ, пока въ ретортѣ не иссякнетъ запасъ одной изъ составляющихъ жидкостей (не всегда менѣе летучей). Въ случаѣ же двухъ жидкостей, смѣшивающихся во всѣхъ пропорціяхъ получается вообще нѣкоторая кривая (уксусная кислота и вода). Если кривая эта пересѣкаетъ діагональ квадрата (вода и HCl), то точка пересѣченія отвѣчаетъ такому моменту перегонки, когда составъ пара одинаковъ съ составомъ остающейся въ ретортѣ смѣси: это случай смѣсей съ максимальными или минимальными упругостями (Коноваловъ). Вообще нижній изъ треугольниковъ, на которые дѣлится квадратъ діагональю, соотвѣтствуетъ смѣсямъ, въ которыхъ паръ бѣднѣе данной жидкостью, нежели сама смѣсь; въ верхнемъ треугольникѣ наоборотъ. Слѣд., тѣ смѣси даютъ постоянно-кипящія растворы, для которыхъ предыдущая кривая пересѣкаетъ діагональ, переходя изъ нижняго треугольника въ верхній (вода и HCl). Прямая, получающаяся для двухъ несмѣшивающихся жидкостей, также пересѣкаетъ діагональ квадрата, слѣдуя однако изъ верхняго треугольника въ нижній: это случай какъ-бы неустойчиваго равновѣсія.

При перегонкѣ алкоголя съ водой авторъ наблюдалъ явленіе, подтвержденное впослѣдствіи изслѣдованіями Нойеса и Варфеля, именно, что у 96°/₀ спирта составъ продукта перегонки одинаковъ съ составомъ остающейся въ ретортѣ смѣси, т. е. получается смѣсь съ минимальной температурой кипѣнія.

Авторъ приводитъ описаніе устроеннаго имъ, на основаніи указаній Юнга, прибора, позволяющаго раздѣлять смѣси двухъ жидкостей на составныя части путемъ только однократной перегонки. Мѣдная трубка, діам. 15 мм., длиною въ 12 метровъ, раздѣлена на двѣ части, свитыя въ двѣ отдѣльныя спирали. Каждая спираль помѣщается въ особомъ желѣзномъ бакѣ. При перегонкѣ напр. смѣси спирта съ водой нижняя спираль погружается въ кипящую воду, верхняя—въ воду низшей температуры (около 77°). Спирали соединяются стеклянной или латунной трубкой, имѣющей приспособленіе для приливанія (каплями) перегоняемой жидкости. Къ верхней спирали присоединенъ обыкновенный холодильникъ Либиха. Во время перегонки, въ каждой части трубки существуютъ два потока: одинъ восходящій потокъ пара, другой—нисходящій потокъ жидкости. Паръ по мѣрѣ своего поднятія становится богаче спиртомъ, жидкость же по мѣрѣ стеканія внизъ бѣднѣе.

Авторъ производилъ опытъ перегонки спирта различной крѣпости (20, 40, 60 и 75°/₀) и получилъ съ вышеописаннымъ приборомъ весьма удовлетворительные результаты: всякій разъ продуктами перегонки были: съ одной стороны вода, почти чистая ($^1/_2$°/₀ спирта), съ другой стороны—алкоголь, по крѣпости мало различающійся въ отдѣльныхъ случаяхъ (89—90°/₀).

Анг.

Электротермическія явленія въ турмалинѣ. *Штраубель.* (Straubel. Phil. Mag. 4. 1902. 220).

Въ 1877 г. В. Томсонъ (Кельвинъ), исходя изъ термодинамическихъ соображеній, указалъ на вѣроятность существованія явленія, обратнаго явленію пироэлектричества: т. е. измѣненія температуры тѣла съ измѣненіемъ его электрическаго состоянія.

Авторъ наблюдалъ это явленіе на пластинкахъ (сложенныхъ попарно) турмалина, помѣщенныхъ между обкладками конденсатора. При разности потен-

ціаловъ въ 30000 вольтъ на 1,35 см., повышеніе или пониженіе температуры, измѣрявшееся парой константанъ—желѣзо, составляло около $0{,}74 \times 10^{3°}$ (Ц)

Анг.

Опредѣленіе отношенія заряда къ массѣ для беккерелевыхъ лучей. *Кауфманъ.* Gött. Nach. *1901*, Heft **2**, p. 143; *1902*, Heft **5**, p. 291, Phys. Zitscr. *1902*, **4**, p. 54).

Кауфманъ экспериментально изслѣдовалъ зависимость величины отношенія $\frac{\varepsilon}{\mu}$ отъ скорости беккерелевыхъ лучей.

Схема его опытовъ слѣдующая: «Лучи» отъ зернышка радіоактивнаго вещества [въ первоначальныхъ опытахъ Кауфманъ пользовался бромистымъ радіемъ, въ окончательныхъ — очень чистымъ и чрезвычайно активнымъ хлористымъ радіемъ, полученнымъ отъ супруговъ Кюри] проходили между пластинками сильнаго конденсатора и одновременно подвергались дѣйствію магнитнаго поля; непосредственно за конденсаторомъ лучи проходили черезъ діафрагму и затѣмъ попадали на фотографическую пластинку, обернутую алюминіевой фольгой (толщиною 0,002 mm.).

Для уменьшенія проводимости воздуха, поглощенія и разсѣянія беккерелевыхъ лучей изъ прибора выкачанъ воздухъ.

Беккерелевы лучи представляютъ потокъ электроновъ. Каждый электронъ подъ вліяніемъ электрическаго и магнитнаго полей претерпѣваетъ на своемъ пути одновременно отклоненіе по двумъ взаимно перпендикулярнымъ направленіемъ (методъ скрещенныхъ спектровъ). Въ виду неоднородности беккерелевыхъ лучей на фотографической пластинкѣ получится не отклоненное пятно, а цѣлая вѣтвь кривой.

Зная напряженіе электрическаго поля и напряженіе магнитнаго поля и размѣры прибора, можно для каждой точки кривой вычислить $\frac{\varepsilon}{\mu}$ и v.

Электромагнитъ возбуждался токомъ уличной цѣпи (220 V) при чемъ включался ламповой реостатъ.

Для окончательныхъ измѣреній токъ брался отъ баттареи аккумуляторовъ напряженія 70 V.

Сила тока 0,3 амп.

Сила магнитнаго поля 299.

Конденсаторъ заряжался баттареей высокаго напряженія (2000 V).

Особый потенціо-мультипликаторъ позволялъ повысить напряженіе до 8000 V.

Для измѣреній служилъ электрометръ Брауна.

Разстояніе пластинокъ конденсатора 0,1525 cm.; такимъ образомъ при разности потенціаловъ 6750 V, для силы электрическаго поля получается

$$F = \frac{6750.10^8}{0{,}1525} = 44{,}3.10^{11}$$

Экспозиція фотографической пластинки для каждой вѣтви кривой длилась около полутора-двухъ дней.

Кривая промѣрялась компараторомъ.

Если направленіе неотклоненныхъ лучей совпадаетъ съ осью X-овъ, маг-

нитное отклоненіе дѣйствуетъ по оси Z-овъ, а электрическое по оси Y-овъ, то мы имѣемъ слѣдующія соотношенія:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\varepsilon}{\mu v_x} H \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

ρ—проэкція радіуса кривизны пути на плоскость XZ

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\varepsilon}{\mu} F \frac{t}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

гдѣ t—время, въ теченіе котораго частица находилась въ электрическомъ полѣ. По

$$dt = \frac{ds}{v_x}, \quad \frac{t}{2} = \frac{s_1}{v_x}$$

s_1—проэкція половины пути луча въ электрическомъ полѣ.
Отсюда

$$\frac{dy}{ds} = \frac{\varepsilon F s_1}{\mu v_x^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

и

$$y_0 = \frac{\varepsilon F s_1 s_2}{\mu v_x^2}$$

s_2—проэкція пути отъ діафрагмы до фотографической пластинки.

y_0—отклоненіе въ электрическомъ полѣ. $s_1 s_1, s_2$—легко опредѣляются изъ размѣровъ прибора и отклоненій, измѣренныхъ на фотографической пластинкѣ. Итакъ, мы получаемъ.

$$v_x = \frac{F s_1 s_2}{y_0 \rho H}$$

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{v_x}{\rho H}$$

Мы можемъ считать

$$v_x = v$$

Результатъ получается такой:

$$_x . 10^{-10} \quad (2,83); 2,72; 2,59; 2,48; 2,36$$

$$\frac{\varepsilon}{\mu} . 10^{-7} \quad 0,63; 0,77; 0,975; 1,17; \; 1,31$$

Отсюда видно, что μ слѣдуетъ разсматривать какъ функцію отъ v.

Абрагамъ [1]) вывелъ формулу для этой зависимости, въ предположеніи, что масса электрона чисто электромагнитнаго характера:

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{\varepsilon}{\mu_0} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\psi(\beta)}$$

$$\psi(\beta) = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1+\beta^2}{2\beta} \text{ lod }_{\text{nat}} \left(\frac{1+\beta}{1-\beta} \right) - 1 \right]$$

$$\beta = \frac{v}{V}$$

μ_0—масса при малыхъ скоростяхъ V—скорость свѣта.

---

[1]) См. рефератъ въ № 8, 1902 г. Ж. Р. Ф. О. стр. 84.

Во второй и третьей изъ своихъ работъ Кауфманъ показываетъ, что его опыты согласны съ выводами Абрагама. Однако, принимая во вниманіе то, что даже малыя погрѣшности въ опредѣлнеіи β сильно сказываются въ опредѣленіи μ, слѣдуетъ пользоваться не абсолютными величинами, а сравнивать относительныя величины между собой, исключая ошибки по методу наименьшихъ квадратовъ.

Въ такомъ случаѣ согласіе получается весьма хорошее.

Такимъ образомъ, на работу Кауфмана слѣдуетъ смотрѣть, какъ на первое экспериментальное подтвержденіе электромагнитнаго характера массы электрона.

К. Б.

Магнитныя наблюденія въ Египтѣ 1893 — 1901 г. *Ліонсъ* (H. Lyons. Proceedings of. Roy. Soc. Vol LXXI, № 467).

Капитанъ Ліонсъ въ теченіе 8 лѣтъ, съ 1893 до 1901 года, произвелъ довольно подробную магнитную съемку въ Египтѣ и Нубіи, главнымъ образомъ вдоль по Нилу и его притокамъ. До 1899 года онъ имѣлъ въ своемъ распоряженіи лишь деклинаторъ работы Бамберга въ Берлинѣ, съ 1899 года Королевское Общество доставило ему магнитометръ системы обсерваторіи въ Кью и инклинаторъ Дюара.

Склоненіе при помощи прибора Бамберга опредѣлено въ 21 пунктѣ, при помощи магнитометра Кью—въ 25 пунктахъ, горизонтальное напряженіе—въ 20 пунктахъ, наклоненіе—въ 26 пунктахъ въ нижнемъ и верхнемъ Египтѣ. Нѣсколько рядовъ ежечасныхъ наблюденій въ 8 пунктахъ подъ склоненіемъ дали возможность опредѣлить суточный ходъ этого элемента для времени отъ 6 до 18 часовъ. Сопоставляя свои наблюденія съ произведенными ранѣе другими лицами въ различные годы, начиная съ 1798 (для Александіи), Ліонсъ опредѣляетъ вѣковое измѣненіе элементовъ и находитъ его довольно плавнымъ и весьма значительнымъ.

Въ Нубіи наблюденіе надъ склоненіемъ произведено въ 9 пунктахъ, надъ горизонтальнымъ напряженіемъ и наклоненіемъ въ 13 пунктахъ.

Результаты всѣхъ наблюденій нанесены на двѣ отдѣльныхъ карты для Египта и Нубіи. Распредѣленіе элементовъ получается довольно правильное и лишь въ порожистой части Нила замѣтны аномаліи. Пункты наблюденій тянутся полосой отъ 31° до $4^1/_2$° сѣверной широты. *В. В. Ш.*

О метеорологической природѣ варіацій земнаго магнетизма. *А. Ниппольдъ* (A. Nippold. Terrest. Mag. Vol. VII, Numb. 3).

Такъ какъ нѣтъ основаній допустить существованіе какой-либо чисто магнитной причины періодическихъ варіацій земного магнитизма, то остаются причины электрическія, зависящія отъ проводимости воздуха. А эта проводимость въ свою очередь зависитъ отъ метеорологическаго состоянія послѣдняго.

Ниппольдъ разсматриваетъ результаты одновременныхъ международныхъ наблюденій за 1882—83 годы, вычисленные по способу гармоническаго анализа.

Наблюденія представлены въ видѣ формулъ вида:

$$\delta_x = u_0 + \sum_{n=1}^{4} u_n \sin(U_n + nx),$$

гдѣ a_n—амплитуда, U_n—фаса n-го порядка.

Сопоставленіе всѣхъ указанныхъ кривыхъ приводитъ къ выводу, что годовой ходъ низшихъ коэффиціентовъ является наиболѣе простымъ и ясно выраженнымъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и общимъ для всѣхъ мѣстъ на земномъ шарѣ.

Эту же зависимость Ниппольдъ находитъ и при разсмотрѣніи годового хода варіацій для Павловска по опредѣленію времени наступленія maximum'овъ и minimum'овъ.

Оказывается, что такимъ образомъ можно и въ годовомъ и суточномъ ходѣ магнитныхъ элементовъ выдѣлить наиболѣе существенную ихъ часть, близкую по ходу къ синусоидѣ, отъ другихъ—болѣе слабыхъ, но которыя также возможно классифицировать.

Сопоставленіе выведенной такимъ образомъ періодичности съ ходомъ метеорологическихъ факторовъ приводитъ къ выводу, что въ этой волнѣ и по времени дня, и по времени года, и по широтѣ измѣненія происходятъ такъ же, какъ и въ климатѣ, зависящемъ отъ оборота земли вокругъ солнца. Такимъ образомъ и варіаціи земного магнитизма оказываются подчинеными той же силѣ, которая обусловливаетъ варіаціи метеорологическихъ элементовъ. Можно допустить, что электрическіе токи въ атмосферѣ, зависящіе отъ метеорологическихъ ея свойствъ, обусловливаютъ измѣненія въ магнитномъ полѣ земли. Имѣющійся наблюденный матеріалъ не является достаточнымъ для полнаго рѣшенія поставленнаго вопроса, почему Ниппольдъ даетъ полные выводы лишь для варіацій перваго порядка. *В. В. Ш.*

Замѣчаніе объ амплитудѣ суточнаго колебанія магнитнаго склоненія и объ ея мѣсячномъ неравенствѣ. *Муадрей.* (J. de Moidrey. Terrestr. Magn. Vol. VII Numb. 3).

Въ магнитной обсерваторіи въ Чи-ка-веи амплитуда суточнаго колебанія измѣрялась непосредственно по магнитограммамъ и Муадрей подвергъ изслѣдованію ея измѣненія за 22 года (272 лунныхъ мѣсяца). Среднее отклоненіе амплитуды отъ нормы сопоставлено въ таблицѣ и на графикѣ съ фазами луны за одинъ лунный мѣсяцъ. Измѣненіе амплитуды изображается въ видѣ двойной волны. Два минимума наступаютъ спустя два дня послѣ квадратуръ, два максимума—спустя 2—3 дня послѣ сизигій. Минимумъ во второй четверти нѣсколько сильнѣе, чѣмъ въ первой, максимумы—почти одинаковы. Отсюда авторъ приходитъ къ выводу, что положеніе луны имѣетъ вліяніе на варіаціи земного магнитизма. *В. В. Ш.*

Замѣтка о вѣковомъ ходѣ склоненія въ Чи-ка-веи (Китай). *Муадрей.* (J. de Moidrey. Terrestr. Magn. Vol. VII. Numb. 3).

Авторъ на основаніи наблюденій магнитной обсерваторіи въ Чи-ка-веи даетъ провѣрку предположенія Маскара, что періодичность солнечныхъ пятенъ имѣетъ связь съ періодичностью измѣненій въ вѣковомъ ходѣ земного магнитизма. Результатъ наблюденій съ 1874 до 1900 года довольно хорошо подтверждаетъ это предположеніе: въ минимумѣ солнечной дѣятельности обнаруживается замедленіе и даже обратный ходъ вѣкового измѣненія.

В. В. Ш.

Изъ протоколовъ засѣданій комиссіи по атмосферному электричеству на собраніи делегатовъ четырехъ соединенныхъ академій въ Геттингенѣ (15—16 мая 1892 г.) [Physik. Zeitschr. 4 Jagr. № 2].

I. *Эксперъ.* Докладъ о дѣятельности станцій для наблюденія надъ атмосфернымъ электричествомъ Вѣнской академіи.

Вѣнская академія устроила четыре станціи для наблюденія надъ атмосфернымъ электричествомъ: въ Вѣнѣ, Тріестѣ, Кремсмюнстерѣ и Иннсбрукѣ; станція на Зоннбликѣ не могла быть открыта вслѣдствіе неблагопріятной погоды.

На всѣхъ этихъ станціяхъ ведутся наблюденія какъ надъ потенціаломъ, такъ и надъ скоростью разсѣянія заряда. Измѣненія потенціала атмосфернаго электричества региструются при помощи электрографовъ системы Бендорфа, которые даютъ запись механически. Коллекторы употребляются послѣ надлежащаго испытанія съ радіоактивнымъ веществомъ. Наблюденія въ теченіе истекшаго года дали возможность опредѣлить какъ нормальныя значенія потенціала для данныхъ станцій, такъ и суточный ходъ потенціала и разсѣянія. Наблюденія надъ разсѣяніемъ вообще подтверждали всѣ тѣ выводы, которые были сдѣланы ранѣе на основаніи отдѣльныхъ наблюденій.

II. *Эбертъ.* О работахъ по атмосферному электричеству, выполненныхъ въ Мюнхенѣ въ 1901—1902 годахъ.

Для наблюденія надъ разсѣяніемъ электричества въ свободной атмосферѣ служили приборы Эльстера и Гейтеля и Эберта. За истекшее время произведенъ большой рядъ наблюденій этого рода, которыя и позволили сдѣлать рядъ заключеній относительно условій и зависимости разсѣянія. Для опредѣленія разсѣянія въ верхнихъ слояхъ атмосферы было предпринято нѣсколько спеціальныхъ полетовъ на шарахъ. Дѣлались опыты для опредѣленія собственнаго заряда земли при помощи измѣренія тока между землею и изолированной металлической пластинкой. При тщательной обстановкѣ провѣрены наблюденія Эльстера и Гейтеля надъ повышенной іонизаціей въ погребахъ и проч., а также и надъ наведенной радіоктивностью по системѣ Эльстера и Гейтеля и Рутерфорда.

III. *Эльстеръ.* О приборѣ, построенномъ совмѣстно съ Гейтелемъ, для опредѣленія радіактивности естественнаго воздуха.

Наблюденія Эльстера и Гейтеля показали, что проволока и иныя тѣла выставленныя на долгое время (до 2-хъ часовъ) на воздухъ при значительномъ отрицательномъ зарядѣ (до 2000 вольтъ), пріобрѣтаютъ радіоктивныя свойства, т. е. въ присутствіи ихъ воздухъ становится приводящимъ. Съ особенной силой эта наведенная радіоактивность возбуждается въ закрытыхъ долгое время помѣщеніяхъ (погребахъ, подвалахъ и т. п.). Для изученія этого явленія Эльстеръ и Гейтель построили особый приборъ, имѣющій въ небольшомъ объемѣ все необходимое для производства такого рода наблюденій.

IV. *Эльстеръ.* О произведенныхъ совмѣстно съ Гейтелемъ опытахъ надъ наведенной радіоктивностью атмосфернаго воздуха при положительномъ потенціалѣ.

Проявленіе радіактивныхъ свойствъ обнаруживалось съ особенной рельефностью при отрицательномъ потенціалѣ экспонируемаго тѣла, положительный же зарядъ давалъ едва замѣтные результы. Новый рядъ опытовъ Эльстера и и Гейтеля показалъ, что и при положительномъ потенціалѣ явленіе имѣетъ мѣсто, но во много разъ слабѣе, чѣмъ при отрицательномъ.

V. *Гейтель.* Объ опытахъ, поставленныхъ совмѣстно съ Эльстеромъ, надъ разсѣяніемъ электричества въ воздухѣ.

Гейтель излагаетъ здѣсь въ краткихъ чертахъ результаты наблюденій надъ разсѣяніемъ въ воздухѣ, заключенномъ подъ стеклянnымъ колоколомъ и въ воздухѣ закрытыхъ долгое время помѣщеній (погребовъ и проч.). Въ первомъ случаѣ скорость разсѣянія, возрастая, скоро достигаетъ предѣльной величины, во второмъ же она получается значительно больше, чѣмъ эта предѣльная величина. Тщательное изслѣдованіе почвы и строительныхъ матеріаловъ погребовъ

не показало присутствія въ нихъ радіоактивныхъ веществъ. Въ заключеніе Гейтель демонстрировалъ элетроскопъ Экснера съ особо конструированнымъ зеркальнымъ отсчетомъ положенія листковъ на шкалѣ. Это приспособленіе устраняетъ ошибку отъ параллакса и позвояетъ получать болѣе точные отсчеты по прибору. *В. В. Ш.*

ОПЕЧАТКА въ № 8.

Стр. 75 второго отд., 1 строка сверху напечатано: термометры, слѣд. читать термоэлементы.

ЧАСТЬ ФИЗИЧЕСКАЯ

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

XXXIV тома.

Знакъ (1) означаетъ страницы 1-го отдѣла; цифры безъ этого знака означаютъ страницы II-го отдѣла.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.

ОГЛАВЛЕНІЕ

ФИЗИЧЕСКОЙ ЧАСТИ

9-го ВЫПУСКА.




ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО

ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

Томъ XXXIV.

ВЫПУСКЪ 9.

Дни засѣданій Отдѣленія Химіи въ 1903 году:

9 января	10 апрѣля	2 октября
6 февраля	8 мая	6 ноября
6 марта	11 сентября	4 декабря.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія В. Демакова, Новый пер. 7.
1902.



Условія подписки на 1903 годъ см. 4-ю стр. обложки.

ОГЛАВЛЕНІЕ

9-го выпуска.

Химическій отдѣлъ законченъ 18 декабря 1902 г.

Открыта подписка на 1903 г.

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА
при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.
(ГОДЪ ТРИДЦАТЬ ПЯТЫЙ).

Годовое изданіе состоитъ изъ 9 выпусковъ отъ 7 до 8 листовъ каждый.

Цѣна съ пересылкой и доставкой восемь рублей въ годъ.

Гг. иногородныхъ подписчиковъ просятъ обращаться исключительно въ редакцію журнала по адресу: въ С.-Петербургскій Университетъ, въ химическую лабораторію. Прежніе томы журнала продаются въ редакціи по 8 руб. Томы XIII, XV и XVI болѣе не продаются.

Жалоба на неполученіе какой-либо книжки журнала препровождается прямо въ редакцію съ приложеніемъ удостовѣренія мѣстной почтовой конторы въ томъ, что книжка журнала дѣйствительно не была получена конторой. По распоряженію почтоваго вѣдомства, жалобы должны быть сообщаемы редакціи никакъ не позже полученія слѣдующей книжки журнала, иначе редакція не будетъ имѣть возможности удовлетворить подписчика высылкою новаго экземпляра.

ПЛАТА ЗА ОБЪЯВЛЕНІЯ:

	Впереди текста:				Позади текста:		
	Въ 9 вып.	Въ 3 вып.	Въ 1 вып.		Въ 9 вып.	Въ 3 вып.	Въ 1 вып.
1 стр.	75 р.	30 р. — к.	12 р. — к.	1 стр.	50 р.	20 р.	8 р. — к.
$^{1}/_{2}$ »	40 »	16 » — »	6 » 50 »	$^{1}/_{2}$ »	27 »	11 »	4 » 50 »
$^{1}/_{4}$ »	22 »	8 » 50 »	3 » 50 »	$^{1}/_{4}$ »	15 »	6 »	2 » 50 »

Вкладныя по 2 коп. за лотъ (доли лота считаются за цѣлый лотъ) съ экземпляра.

Отвѣтственный редакторъ **Ал. Фаворскій.**

Journal de la société physico-chimique Russe

à l'Université de St.-Pétersbourg.

Tome XXXIV. № 9.

(*Pour continuation voir p. 3*).